

UNIVERSITÉ DE DIJON
Année scolaire 1944-1945

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON
(MENTION SCIENCES)

PAR

SIMONE FABRY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
D'ASCENSION CAPILLAIRE A TRAVERS LE
PAPIER A FILTRER.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mars 1945, devant la Commission d'examen

JURY {	MM. BOUTARIC,	Président.
	DECOMBE,	{ Assesseurs.
	AMIOT,	

DIJON
IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT
1945

CONTRIBUTION
à l'étude des phénomènes
d'ascension capillaire
à travers le papier à filtrer

UNIVERSITÉ DE DIJON
Année scolaire 1944-1945

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON
(MENTION SCIENCES)

PAR

SIMONE FABRY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES
D'ASCENSION CAPILLAIRE A TRAVERS LE
PAPIER A FILTRER.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mars 1945, devant la Commission d'examen

JURY	{	MM. BOUTARIC,	{	<i>Président.</i>
		DECOMBE,		<i>Assesseurs.</i>
		AMiot,		

DIJON
IMPRIMERIE BERNIGAUD ET PRIVAT
1945

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

ADMINISTRATION :

MM. BUGNON, doyen ; LAGRANGE, assesseur ; VIAN, secrétaire des Facultés.

MM. BATAILLON, RECOURA, doyens honoraires.

MM. METZNER, TOPSENT, VOISENET, professeurs honoraires.

PROFESSEURS TITULAIRES :

MM.

LAGRANGE, Calcul différentiel et intégral ;

GEVREY, Mécanique rationnelle et appliquée ;

BOUTARIC, Physique générale ;

SIMON, Physique S.P.C.N.

LOMBARD, Chimie générale ;

MEYER, Chimie appliquée ;

DECOMBE, Chimie ;

DENIS, Zoologie et Physiologie animale ;

BUGNON, Botanique ;

CIRY, Géologie, Géographie physique et Minéralogie.



CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.

DURRANDE, agrégé de l'Université, Mathématiques générales ;

AMIOT, docteur ès-sciences, Physique générale ;

BOUCHARD, docteur ès-sciences, Physique industrielle ;

TUOT, docteur ès-sciences, Chimie S.P.C.N.

CHEF DE TRAVAUX

MM.

BELLET, Maître de conférences adjoint, Chimie ;

DOLADILHE, docteur ès-sciences, Physique.

ASSISTANTS :

MM.

AMIOT, Physique générale ;

BOUCHARD, Physique S.P.C.N. ;

M^{me} GUYARD, Chimie générale ;

M^{lle} MATHEY, Chimie appliquée ;

CHAUDONNERET, Zoologie ;

ARNAL, Botanique ;

TINTANNE, Géologie.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A MA MÈRE.

A M. LE PROFESSEUR A. BOUTARIC
Membre de l'Académie d'Agriculture.

En témoignage de respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Lorsqu'on met un corps poreux, c'est-à-dire un corps pourvu de lacunes intérieures plus ou moins grandes, naturelles ou accidentelles, en contact avec un liquide, on constate que le liquide s'élève à travers le corps poreux. Le phénomène peut s'observer avec les corps poreux les plus divers, notamment la porcelaine poreuse, le plâtre, le quartz pulvérulent, le papier buvard et le papier à filtrer et avec tous les liquides, à la seule condition qu'ils mouillent la matière constituant le corps poreux.

Les recherches faites jusqu'ici peuvent être divisées en deux groupes :

1^o *Recherches portant sur les liquides purs* (solutions aqueuses de sels, de bases, d'acides, huiles, hydrocarbures, etc...). — Ces recherches semblent avoir été inaugurées par le physicien Decharme ⁽¹⁾, qui a étudié le mouvement d'ascension de nombreux liquides dans des bandelettes de papier buvard, comparant d'ailleurs les résultats obtenus à ceux que fournit l'ascension dans des tissus capillaires. Decharme ⁽²⁾ s'était proposé principalement l'étude des divers facteurs susceptibles de modifier la vitesse d'ascension ; plus tard Bell et Cameron ⁽³⁾ ont porté leur attention sur l'équation permettant de représenter les hauteurs d'ascension en fonction du temps pour l'eau distillée et des solutions aqueuses. Le physicien genevois Ch. E. Guye ⁽⁴⁾ a envisagé à son tour, expérimentalement et théori-

⁽¹⁾ DECHARME. *Ann. Chim. et Phys.*, 4^e série, t. 27, 1872, p. 228 ; t. 29, 1873, p. 415 ; — 5^e série, t. 1, 1874, p. 145-318 ; t. 3, 1874, p. 236 et 417.

⁽²⁾ DECHARME. *C.-R. Académie des sciences de Paris*, t. 74, 1872, p. 36 ; t. 77, 1872, p. 591 ; t. 29, 1874, p. 462.

⁽³⁾ BELL ET CAMERON. *Bull. n° 30. Bureau of soils. U.S. Department of Agriculture*, 1905.

⁽⁴⁾ Ch.-E. GUYE. *Arch. des sc. phys. et nat.*, 5^e période, vol. 7, mars-avril-mai 1925, p. 39, 63, 78.

quement, l'ascension des liquides à travers les corps poreux et consacré à ce phénomène d'importantes publications qui ont permis d'élucider le mécanisme et d'en préciser les lois les plus importantes. Certaines des conclusions théoriques de Ch. E. Guye ont fait l'objet de vérifications dans le travail présenté par M^{lle} Berthier comme thèse de doctorat ⁽¹⁾.

2° *Recherches portant sur les solutions colorées* : Lorsqu'on plonge un corps poreux dans une solution colorée, on constate : 1° l'ascension du solvant avec une vitesse très voisine de celle qu'on obtiendrait en plongeant la bande dans le solvant pur sous les mêmes conditions ; 2° l'ascension de la substance colorée dissoute. On observe des apparences analogues avec les solutions colloïdales des colloïdes hydrophobes, l'ascension du liquide intermicellaire se distinguant de celle des granules. Le phénomène semble avoir été envisagé pour la première fois — en 1861 — par Schoenbein ⁽²⁾ sur des solutions de matières colorantes. Goppelsröder ⁽³⁾, qui fut tout d'abord le collaborateur de Schoenbein, lui a consacré une longue série de recherches et a proposé de l'utiliser sous le nom d'analyse capillaire pour déceler les divers constituants colorés présents dans une solution. De nombreux travaux ultérieurs dus à M^{lle} Sahlbonn ⁽⁴⁾, à Pelet-Jolivet ⁽⁵⁾, à Kopaczewski ⁽⁶⁾, etc., ont apporté des indications sur le rôle joué par le signe électrique des granules colorés, l'adsorption de la matière colorante sur le support, la concentration des solutions colorées utilisées, l'état hygrométrique, etc... A. Boutaric ⁽⁷⁾ a porté son attention sur le mécanisme propre du phénomène ce qui lui a permis de le rattacher, d'une manière quantitative, à l'adsorption, en même temps qu'il précisait les meilleures conditions à réaliser pour obtenir des résultats toujours parfaitement comparables.

Objet du travail. — Ainsi les recherches effectuées jusqu'ici ont porté principalement soit sur des liquides purs ou des solutions

⁽¹⁾ M^{lle} BERTHIER. Thèse, Lyon, 1937.

⁽²⁾ SCHOENBEIN. *Ann. de Poggendorff*, t. 114, 1861, p. 275.

⁽³⁾ GOPPELSROEDER. Société industrielle de Mulhouse (séance du 30 octobre 1861). *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, mars 1862, p. 116.

⁽⁴⁾ M^{lle} SAHLBONN. *Kolloïdchemische*, Band. 2, He. t. 1, 2, 1918.

⁽⁵⁾ PELET JOLIVET. *Arch. des sc. phys. et nat.*, 1909, t. 28, p. 333.

⁽⁶⁾ KOPACZEWSKI. *Traité de biocolloïdologie*, Paris, Gauthiers-Villars, 1933, t. 3, fasc. I, p. 156.

⁽⁷⁾ A. BOUTARIC. *Bull. de la Soc. de chimie biologique*, t. 17, n° 11, nov. 1935.

ordinaires, soit sur des solutions colorantes ou des solutions de colloïdes hydrophobes, la plupart des matières colorantes pouvant être assimilées à des matières colloïdales ou semi-colloïdales d'un caractère hydrophobe. A notre connaissance, aucun travail d'ensemble n'a envisagé l'ascension des solutions de colloïdes hydrophiles qui constituent la quasi totalité des colloïdes naturels appelés encore colloïdes moléculaires, pour rappeler qu'en solution ces colloïdes existent à l'état de molécules vraies, se distinguant des molécules ordinaires par leur grande masse et leur structure complexe, alors que dans les colloïdes de synthèse la matière colloïdale existe à l'état d'agrégal moléculaire appelé micelle.

Nous nous sommes proposé de combler cette lacune. Les recherches théoriques de nombreux physiciens sur l'ascension des liquides purs avaient établi l'influence importante que jouent la viscosité ⁽¹⁾ et la tension superficielle ⁽²⁾ des liquides utilisés sur la vitesse d'ascension. Les colloïdes hydrophiles permettant d'accroître dans un rapport considérable la viscosité des liquides purs et d'en modifier parfois notablement la tension superficielle, il était intéressant d'examiner si les lois relatives à l'influence de la viscosité et de la tension superficielle dans le cas des liquides purs s'appliquaient encore à ces solutions.

D'autre part, nous avons recherché l'influence que ces colloïdes hydrophiles sont susceptibles d'exercer sur l'ascension des solutions de matières colorantes ou de solutions de colloïdes hydrophiles. L'interprétation des résultats complexes ainsi obtenus, nous a amené à exécuter quelques expériences sur des mélanges de colloïdes hydrophobes constitués par des granules ayant les mêmes signes électriques ou des signes opposés ; en sorte que notre travail entrepris en vue d'étudier l'imbibition à travers les corps poreux de solutions de colloïdes hydrophiles nous a amené à envisager l'action de ces colloïdes sur l'ascension des solutions de matières colorantes ou des hydrosols de synthèse et finalement l'ascension de divers mélanges d'hydrosols de synthèse ou d'hydrosols et de solutions de matières colorantes.

⁽¹⁾ Ch. E. GUYE. *Loc. cit.*

⁽²⁾ WASHBURN. *The physical Review*, vol. 17, n° 3, 1921, p. 273.

CHAPITRE PREMIER

Ascension des solutions de gélatine

Ch.-Eug. Guye a étudié théoriquement et expérimentalement la loi de variation, en fonction du temps, de la hauteur d'ascension des liquides purs à travers les corps poreux. La relation qu'il a établie peut se mettre sous la forme :

$$\frac{t}{h^2} = \eta (A + Bh + Ch^2) \quad (1)$$

où h désigne la hauteur atteinte par le liquide à l'instant t , et η la viscosité de ce liquide, A , B , C des coefficients liés d'une manière complexe aux propriétés physico-chimiques du liquide.

La relation précédente peut être réduite à ses deux premiers termes pour des ascensions s'effectuant à travers du papier à filtrer, lorsque h ne dépasse pas 20 à 25 centimètres. M^{lle} Berthier ⁽¹⁾ l'a vérifié sur des solutions de glycérine, de saccharose, de gomme

arabique. Ayant déterminé graphiquement la valeur limite $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$

que prend l'expression $\frac{t}{h^2}$ pour une hauteur h nulle, elle a constaté

que les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varient linéairement en fonction de η , les

points relatifs aux trois solutions précitées se disposant suivant une même droite. Elle a fait également remarquer que les points relatifs à des solutions de corps fortement tensio-actifs ne se répartissent

(1) M^{lle} BERTHIER. Thèse, Lyon, 1937, p. 107.

pas sur la même droite, ce qui montre que la tension superficielle exerce une influence nette sur le phénomène.

Il nous a paru intéressant de reprendre des expériences analogues sur des solutions de gélatine. Nous avons utilisé de la gélatine iso-électrique. Les expériences d'ascension ont été faites sur du papier à filtrer Durieux sans cendres n° III, dans des atmosphères saturées d'humidité, dont la température demeurerait rigoureusement constante pendant la durée des mesures. Les bandes de papier de 1 cm. 5 de largeur et de 20 cm. de longueur, ayant préalablement séjourné dans une atmosphère saturée d'humidité, étaient fixées par leur partie supérieure à la barre latérale d'un support en bois et plongeaient par leur partie inférieure dans de petites cuves de verre contenant les solutions à étudier ; la hauteur d'immersion était de 1 cm. (fig. 1). D'une manière générale les expériences ont été faites

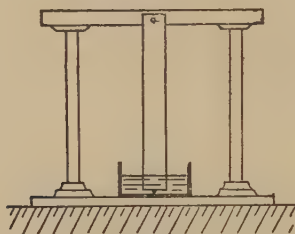


Fig. 1

en prenant toutes les précautions indiquées par A. Boutaric ⁽¹⁾ pour l'étude des ascensions des liquides à travers les corps poreux.

*Loi de variation de la hauteur d'ascension en fonction du temps
pour une solution déterminée de gélatine.*

Il était tout d'abord important d'étudier comment varie le quotient $\frac{t}{h^2}$ en fonction de h pour une solution déterminée de gélatine.

Les expériences ont porté sur des solutions aqueuses de diverses concentrations c en grammes par litre.

(1) A. BOUTARIC. *Bull. de la Soc. de chimie-biologique*, t. 17, n° 11, 1935.

Le tableau I donne les valeurs de h mesurées aux instants $t = 15$ min., 30 min., 45 min., 60 min., 90 min.

TABLEAU I

Valeurs de h aux divers instants t ($\theta = 6^{\circ}3$).

c	h				
g. par litre	15 minutes	30 minutes	45 minutes	60 minutes	90 minutes
0	8,5	11,6	14,1	16,1	19,1
1	8,0	11,1	13,5	15,5	18,4
2	7,1	10,2	12,4	14,3	17,3
2,5	7,0	9,9	11,9	13,7	16,5
3	6,8	9,5	11,4	12,8	15,3
3,5	6,3	9	10,6	11,8	13,5
4	2,2	2,8	3,2	3,6	4,1

Le tableau II donne les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ aux mêmes instants.

TABLEAU II

Valeurs de $\frac{t}{h^2}$ aux mêmes instants.

	$\frac{t}{h^2}$				
g. par litre	15 minutes	30 minutes	45 minutes	60 minutes	90 minutes
0	0,200	0,220	0,230	0,230	0,250
1	0,230	0,240	0,250	0,250	0,265
2	0,295	0,290	0,290	0,295	0,300
2,5	0,300	0,300	0,320	0,320	0,330
3	0,320	0,330	0,350	0,370	0,380
3,5	0,360	0,370	0,390	0,415	0,440
4	3,100	3,570	4,400	4,630	5,350

La figure 2 représente les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ en fonction de h .

Pour les solutions concentrées, les points se placent très sensiblement sur des droites dont le coefficient angulaire augmente avec la concentration.

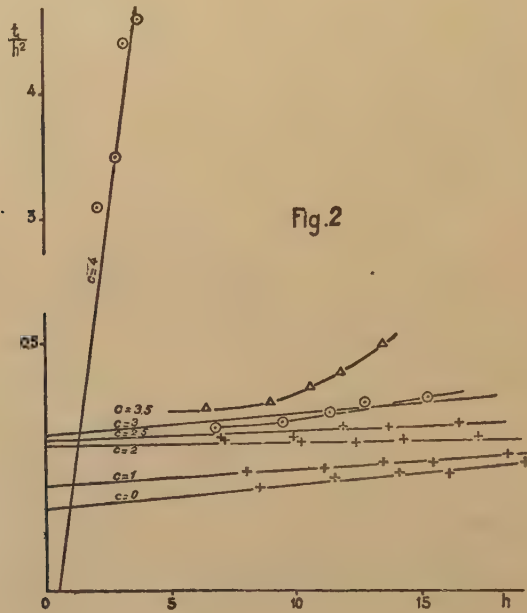
Pour les solutions de plus en plus concentrées, les hauteurs d'ascension devenant de plus en plus petites, les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ deviennent considérables ; les moindres erreurs de h entraînent des variations considérables du quotient $\frac{t}{h^2}$, en sorte que le mode de représentation perd toute précision. Afin de lever cette difficulté, on peut se reporter à la formule (1) ; pour de faibles valeurs de h ,

le deuxième membre de celle-ci peut se réduire à ses deux premiers termes, en sorte que l'on a :

$$t = \eta (A + Bh) h^2$$

$$\text{soit } h = \sqrt{\frac{t}{\eta (A + Bh)}}$$

pour de faibles valeurs de h , le dénominateur peut se réduire à son premier terme en sorte que h apparaît comme sensiblement pro-



portionnel à $\sqrt{t}$. Dès lors, il paraissait indiqué d'essayer de représenter $\frac{t}{h^2}$ en fonction de $\sqrt{t}$. Comme les mesures de t s'effectuent avec une précision très suffisante, les valeurs de $\sqrt{t}$ peuvent être considérées comme connues très exactement ce qui évite des erreurs difficiles à évaluer dans les nombres représentant les abscisses. Effectivement, les points représentant $\frac{t}{h^2}$ en fonction de $\sqrt{t}$ se disposent sur des droites avec une approximation bien meilleure que pour $\frac{t}{h^2}$

en fonction de h (fig. 3). Dans tous les cas on peut prolonger ces droites jusqu'à l'axe des ordonnées de manière à obtenir des valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ relatives à $t = 0$.

Le tableau III donne les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ déduites :

- 1° des droites qui représentent $\frac{t}{h^2}$ en fonction de h (A);
 - 2° des droites qui représentent $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de $\sqrt{t}$ (B);
 - 3° les moyennes des deux valeurs ainsi obtenues (C);
- et les valeurs de la viscosité pour les diverses concentrations.

TABLEAU III

Valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et de η pour les différentes solutions de concentrations c .
($\theta = 60^\circ 3$).

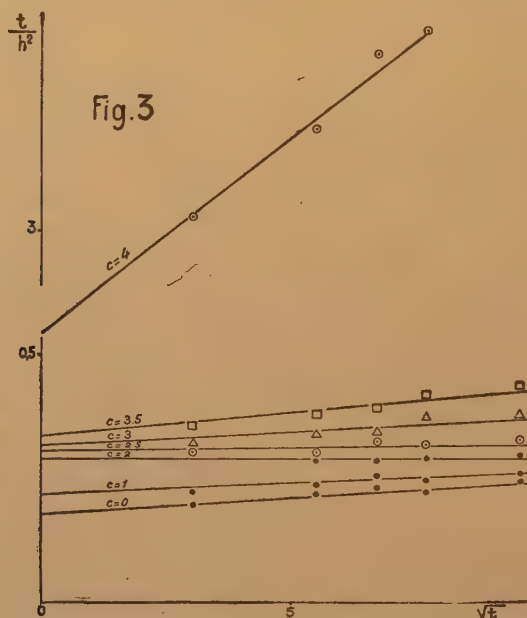
c g. par litre	A	B	C	η
0	0,170	0,180	0,175	0,0144
1	0,215	0,220	0,218	0,0174
2	0,290	0,295	0,293	0,0221
2,5	0,300	0,305	0,303	0,0235
3	0,310	0,315	0,335	0,0244
3,5		0,325	0,335	0,0254
4		1,325	1,325	0,0792

Dans toute la suite du travail, les valeurs limites de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ qui seront indiquées proviendront de l'extrapolation des droites représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de $\sqrt{t}$.

Influence de la viscosité sur le phénomène

D'après la formule de Ch.-E. Guye, rapportée ci-dessus, les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ doivent être proportionnelles à la viscosité η du liquide. Il était intéressant d'examiner si ce résultat se vérifie pour les solutions de gélatine. Nous avons déterminé la viscosité des solutions de gélatine à la température où les ascensions avaient été faites par la

méthode d'écoulement au moyen du viscomètre d'Ostwald, les masses spécifiques des solutions ayant été évaluées à la même température. En multipliant les viscosités rapportées à celles de l'eau par la viscosité absolue de l'eau à la même température on a ainsi obtenu la viscosité des solutions de gélatine en valeur absolue (centipoise). Ce sont ces valeurs qui figurent dans le tableau III.



Sur la figure 4 on a représenté $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η . Les points obtenus se disposent très sensiblement sur une même droite A.

Nous avons répété des expériences analogues en utilisant comme milieu solvant une solution tamponnée de Mac-Ilvaine (mélange d'acide nitrique et de phosphate disodique de $pH = 4$). Ayant préparé une telle solution (PO^4Na^2H , 0,2 M et acide citrique 0,1 M) nous l'avons diluée à volumes égaux avec des solutions aqueuses de gélatine de concentration $2c$, de manière à obtenir un mélange dans lequel la gélatine se trouvait sous le concentration c . Les ré-

sultats ainsi obtenus déduits des mesures d'ascension et des mesures de viscosités ont été représentés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Ascension de solutions de gélatine en milieu tamponné pH = 4 ($\theta = 7^{\circ}2$)

c	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	0,210	0,0141
1	0,300	0,0160
2	0,440	0,0192
2,5	0,750	0,0244
3	0,800	0,0253
3,5	1,300	0,0352
4	1,700	0,0425

Les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ ont été représentées en fonction de η , les points se placent sur une droite B de coefficient angulaire plus élevé que celui de la courbe A correspondant aux solutions de gélatine dans l'eau (fig. 4).

Influence du coefficient pH

Afin d'examiner l'influence du coefficient pH sur le phénomène nous avons repris les expériences d'ascension en utilisant comme solvant des mélanges tampons de pH croissant de 2,2 à 8.

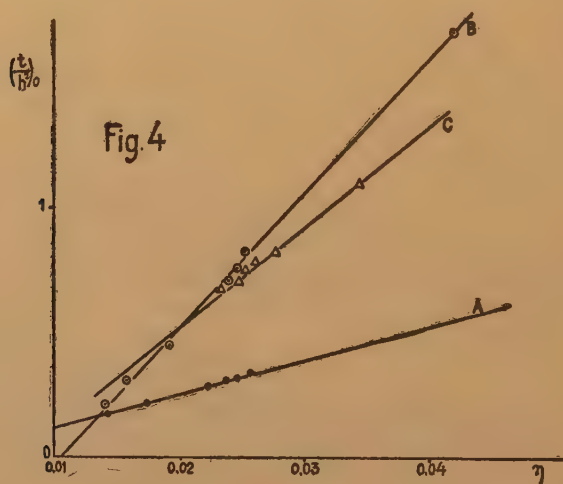
Ayant préparé une solution aqueuse de gélatine de concentration $2c = 5$ g. par litre, on la diluait à volumes égaux avec des mélanges tampons, de manière à obtenir des solutions de gélatine à 2,5 g. par litre de divers pH. Le tableau V reproduit les résultats des mesures d'ascension et de viscosité.

TABLEAU V

Influence du coefficient pH ($c = 2,5$ g. par litre) ($\theta = 8^{\circ}2$).

pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
2,2	1,100	0,0344
3	0,810	0,0276
4	0,680	0,0238
5	0,710	0,0240
6	0,700	0,0250
7	0,730	0,0253
8	0,770	0,0263

Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se disposent encore sur une droite C (fig. 4) qui diffère des droites A et B déjà envisagées. Il en résulte que pour une même valeur de la viscosité η le phénomène d'ascension capillaire varie très notablement suivant la manière dont la viscosité a été atteinte. Dans un intervalle peu important de viscosité, $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varie à peu près linéairement en fonction de la viscosité lorsqu'on a modifié celle-ci en agissant sur le même facteur : variation de concentration de la gélatine dans un



même milieu solvant (que ce milieu soit constitué par de l'eau pure ou par une solution tamponnée), variation de composition du mélange constituant le milieu solvant à concentration en gélatine invariable.

Influence de la concentration en soude et en acide chlorhydrique

Après avoir modifié le coefficient pH du milieu solvant par variation de la composition des mélanges tampons utilisés, il nous a paru intéressant de modifier le coefficient pH par addition progressive d'une même base forte ou d'un même acide fort.

Le tableau VI indique les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de la viscosité η du mélange ayant la concentration en soude s , la concentration en gélatine étant $c = 2,5$ g par litre.

TABLEAU VI

Influence de la concentration s en soude du milieu solvant ($\theta = 807$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	5,6	0,300	0,0736
N/500	7,7	0,310	0,0528
N/100	9,1	0,420	0,0520
N/50	10,7	0,610	0,0392
N/10	12,9	0,890	0,0291
N/5	13,4	0,930	0,0283
N	13,7	0,950	0,0198

On voit que l'addition progressive de soude, qui diminue la viscosité de la solution de gélatine, fait croître le quotient $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, c'est-à-dire se traduit par un ralentissement de l'ascension.

C'est là un résultat contraire à ce qui s'observe lorsqu'on a modifié la viscosité par variation de la concentration de la gélatine dans un même milieu solvant. On observe l'anomalie analogue lorsqu'on fait varier la viscosité par addition croissante d'un acide fort HCl, ainsi que le montre le tableau VII, relatif toujours à des solutions de même concentration en gélatine ($c = 2,5$ g par litre).

TABLEAU VII

Influence de la concentration s en acide ($\theta = 807$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	5,6	0,310	0,0736
N/500	4,2	0,310	0,0701
N/100	2,9	0,315	0,0492
N/50	3,4	0,580	0,0322
N/10	2,9	1,360	0,0304
N/5	2,6	1,230	0,0223
N	2,3	0,740	0,0135

Ces résultats sont d'une interprétation délicate, ils pourraient tenir à une modification de la structure du papier à filtrer sous l'action des acides ou des bases, mais c'est là un point qui demanderait à être examiné de plus près.

CHAPITRE II

Ascension des suspensions de bentonite

Nous avons répété des expériences analogues à celles exécutées sur la gélatine en utilisant des suspensions de bentonite naturelle.

La bentonite, préalablement tamisée, était versée progressivement dans de l'eau contenue dans un cristalliseur; les grains de bentonite tombent au fond du cristalliseur; lorsque toute la poudre de bentonite est ainsi gonflée, on agite pendant deux heures au moyen d'un agitateur rotatif, puis on centrifuge une minute (6.000 tours par minute), afin d'éliminer les plus grosses particules. C'est sur la suspension ainsi obtenue que les mesures d'ascension et de viscosité ont été faites. On a déterminé la concentration de la suspension en pesant le résidu fourni par un certain volume mis à évaporer à 70° jusqu'à poids constant.

Loi de variation de la hauteur d'ascension en fonction du temps pour une suspension déterminée de bentonite

Le tableau VIII donne les valeurs de h relatives aux divers instants t pour des suspensions de bentonite de diverses concentrations c .

TABLEAU VIII

Valeurs de h aux divers instants t ($\theta = 10^\circ$).

c g. par litre	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	90 min.	120 min.
0	10	13,5	16,1	18,6		
0,46	7,9	10,3	12,2	13,8	16,3	18,2
0,92	6,8	8,8	10,3	11,6	13,5	15
1,84	5,6	7,2	8,3	9,3	10,9	12,1
4,60	4,3	6,1	7,5	9	10,4	11,9
9,20	3,8	4,9	5,7	6,4	7,7	8,6
23	2,2	2,9	3,5	4	5,1	5,9

Le tableau IX donne, pour les diverses suspensions ainsi étudiées, les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ aux divers instants t d'observation.

TABLEAU IX
Valeurs de $\frac{t}{h^2}$ aux divers instant t .

g. par litre	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	90 min.	120 min.
0	0,150	0,160	0,170	0,180		
0,46	0,240	0,280	0,300	0,315	0,340	0,360
0,92	0,324	0,390	0,425	0,445	0,490	0,530
1,84	0,478	0,580	0,650	0,690	0,760	0,820
4,60	0,800	0,810	0,810	0,750	0,830	0,850
9,20	1,040	1,250	1,385	1,465	1,520	1,620
23	3,100	3,570	3,670	3,720	3,450	3,450

Si on représente les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ en fonction des valeurs de $\sqrt{t}$ correspondantes, les points, pour chacune des suspensions étudiées, se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine donne la valeur de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$.

Le tableau X donne, pour des suspensions de différentes concentrations c , les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et celle des viscosités correspondantes.

TABLEAU X

Valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et des viscosités pour différentes concentrations c de bentonite ($\theta = 10^5$).

c g. par litre	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	0,130	0,0128
0,46	0,200	0,0129
0,92	0,220	0,0132
1,84	0,400	0,0141
4,60	0,800	0,0156
9,20	2,000	0,0218
23,00	2,400	0,0485

Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se placent sur une droite A (fig. 5), sauf pour la concentration $c = 23$ g., pour laquelle la solution est fortement thixotropique.

Influence du coefficient pH

1° Nous avons répété les mêmes mesures en utilisant comme milieu solvant une solution tamponnée de Mac-Illvaine de $pH = 4$.

Le tableau XI donne les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et η pour les différentes concentrations étudiées.

TABLEAU XI

Suspensions de bentonite en milieu tamponné de $pH = 4$ ($\theta = 14^{\circ}2$)

c	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	0,250	0,0112
0,46	0,300	0,0118
0,92	0,360	0,0122
1,84	0,430	0,0130
4,60	0,630	0,0153
9,20	1,110	0,0204

Pour la concentration $c = 23$ g par litre, la mesure de la viscosité n'a pu être effectuée : la durée d'écoulement du liquide dans le capillaire étant supérieure à 20 minutes d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui des autres mesures.

Si on représente $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η , les points se placent sur une droite B (fig. 5).

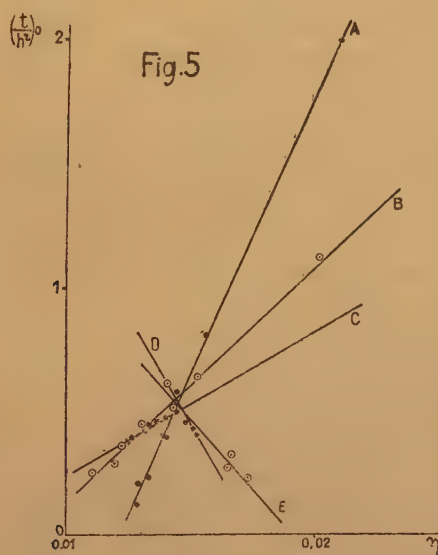
2° Nous avons fait varier le coefficient pH en utilisant des mélanges tampons de pH croissant de 2,2 à 8 et laissé la concentration en bentonite c invariable. Le tableau XII donne les valeurs des viscosités η et de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ pour les différents pH . La concentration en bentonite du mélange étant $c = 2,3$ g par litre.

TABLEAU XII

Influence du coefficient pH ($\theta = 14^{\circ}2$)

pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
2,2	0,420	0,0130
3	0,450	0,0133
4	0,470	0,0140
5	0,500	0,0144
6	0,390	0,0126
7	0,430	0,0131
8	0,470	0,0139

Ces résultats montrent que la viscosité η et le rapport $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varient peu avec le pH. Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se placent sur une droite C de coefficient angulaire inférieur à celui des droites A et B (fig. 5).



Influence de la concentration en soude ou acide chlorhydrique

Nous avons remplacé les solutions tamponnées par des solutions de soude de concentration croissante et étudié les ascensions, les viscosités pour une suspension de bentonite de concentration $c = 23$ g par litre.

Le tableau XIII donne les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et de η , ainsi que les pH correspondants aux diverses concentrations s en soude.

TABLEAU XIII

Influence de la concentration s en soude ($\theta = 11^{\circ}3$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	5,9	0,570	0,0143
N/500	9,5	0,570	0,0138
N/100	10,9	0,580	0,0145
N/50	11,2	0,460	0,0147
N/10	11,8	0,430	0,0150
N/5	12,2	0,410	0,0151

Pour une concentration normale en soude, le mélange flocule au bout d'une heure. L'addition progressive de soude n'entraîne que de faibles variations de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et de η .

Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se placent sur une droite D de coefficient angulaire négatif (fig. 5).

Avec l'acide chlorhydrique on obtient des résultats analogues.

TABLEAU XIV

Influence de la concentration s en HCl ($\theta = 11^{\circ}3$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	5,9	0,600	0,0140
N/500	3,5	0,510	0,0143
N/100	2,7	0,320	0,0165
N/50	1,9	0,260	0,0167
N/10	1,5	0,240	0,0171

Pour les concentrations en acide supérieures à N/10, il est difficile de faire des mesures, car la solution flocule au bout de 45 minutes.

Si on représente $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η , les points se placent sur une droite E de coefficient angulaire négatif (fig. 5).

Comme dans le cas des solutions de gélatine, on voit encore qu'en présence de soude et d'acide chlorhydrique l'accroissement de viscosité dû à une variation de concentration en NaOH ou en HCl s'accompagne d'une augmentation de la hauteur d'ascension, ce qui semble pouvoir être rattaché à une action de la base et de l'acide sur le papier.

CHAPITRE III

Ascension des solutions de gomme arabique

Nous avons préparé à froid une solution de gomme arabique avec de la gomme sénégal. La solution a été agitée à la main puis centrifugée pendant 30 minutes à 6.000 tours par minute afin d'éliminer les matières insolubles et les grosses particules. On obtient ainsi une solution parfaitement homogène, transparente, de couleur ambrée. Après avoir déterminé la concentration de la solution par évaporation à 70° jusqu'à poids constant d'un volume connu de cette solution, on a préparé par dilution avec de l'eau distillée des solutions de diverses concentrations.

*Loi de variation de la hauteur d'ascension
en fonction du temps
pour une solution déterminée de gomme arabique*

Le tableau XV donne les valeurs des hauteurs d'ascension h aux divers instants t pour des solutions de différentes concentrations c en g. par litre.

TABLEAU XV

Valeurs de h aux instants t ($\theta = 11^{\circ}3$).

c g. par litre	h					
	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	90 min.	120 min.
0	8,6	12,2	14,5	17,4		
1,77	7,4	10,6	13	15	18,1	
4,42	6,9	9,5	11,6	13,4	16,5	19,0
17,67	5,5	7,7	9,2	10,6	12,9	14,8
22,08	5,3	7,4	9	10,3	12,5	14,3
29,78	4,8	6,7	8	9,2	11,3	13,0
44,20	4	5,4	6,6	7,7	9,4	11,0
88,35	2,5	3,5	4,1	4,8	5,9	7,5

Le tableau XVI fournit les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ correspondant aux divers instants t .

TABLEAU XVI
Valeurs de $\frac{t}{h^2}$ aux divers instants t ($\theta = 11.3$).

	$\frac{t}{h^2}$					
c	15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	90 min.	120 min.
0	0,198	0,201	0,203	0,205		
1,77	0,273	0,266	0,265	0,266	0,274	
4,42	0,315	0,332	0,334	0,334	0,331	0,332
17,67	0,495	0,519	0,531	0,533	0,540	0,547
22,08	0,533	0,547	0,555	0,565	0,576	0,586
29,78	0,651	0,668	0,703	0,708	0,705	0,709
44,20	0,937	0,956	1,033	1,012	1,118	1,010
83,35	2,400	2,448	2,604	2,477	2,585	1,783

Nous avons représenté $\frac{t}{h^2}$ en fonction de $\sqrt{t}$ pour les différentes concentrations. Les points se placent sur des droites dont l'ordonnée à l'origine donne les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ correspondantes.

Les mesures de viscosité ont été faites également aux mêmes températures que les mesures d'ascension.

Le tableau XVII renferme les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et les viscosités η des solutions de gomme de concentration c en g. par litre.

TABLEAU XVII
Valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et de η pour différentes concentrations c en gomme arabique ($\theta = 11.3$).

c g. par litre	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	0,200	0,0125
1,77	0,250	0,0141
4,42	0,310	0,0167
17,67	0,490	0,0252
22,08	0,550	0,0276
29,78	0,675	0,0322
44,20	0,900	0,0435
83,35	2,280	1,1180

Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se placent sur une droite A (fig. 6).

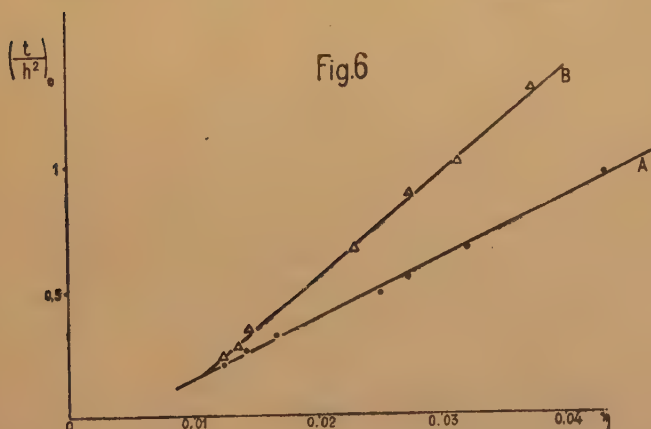
Influence du coefficient pH

1° Nous avons utilisé comme milieu solvant une solution tamponnée de Mac-Ilvaine de $pH = 4$ et étudié les ascensions et les viscosités pour des solutions de concentrations croissantes en gomme arabique. Le tableau XVIII donne les résultats des mesures, c étant la concentration en g. par litre.

TABLEAU XVIII

Ascension de solutions de gomme en milieu tamponné ($pH = 4$) ($\theta = 13^{\circ}1$).

c g. par litre	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	0,230	0,0122
1,77	0,275	0,0136
4,42	0,340	0,0143
17,67	0,680	0,0231
22,08	0,860	0,0271
29,78	0,995	0,0315
44,20	1,320	0,0374
88,35	2,100	0,0591



$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varie linéairement en fonction de η . Les points représentatifs se placent sur une droite B de coefficient angulaire supérieur à celui de A (fig. 6).

2° Utilisant des mélanges tamponnés de Mac-Ilvaine, nous avons préparé des solutions ayant des pH variant de 2,2 à 8 et une concentration en gomme arabique fixe $c = 8$ g. 83 par litre.

Le tableau XIX donne les résultats des mesures de viscosités η de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction du pH.

TABLEAU XIX

Influence du coefficient pH ($\theta = 12^\circ 7$).

pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
2,2	0,240	0,0128
3	0,250	0,0142
4	0,260	0,0143
5	0,260	0,0144
6	0,260	0,0144
7	0,260	0,0145
8	0,250	0,0152

D'après le tableau XIX, on voit que la viscosité η , ainsi que le quotient $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varient peu en fonction du pH.

Dans le cas des solutions de gélatine et des suspensions de bentonite, nous avons obtenu les mêmes résultats.

*Influence de la concentration en soude
ou en acide chlorhydrique*

Nous avons fait varier le pH des solutions par addition de soude sous des concentrations croissantes. Le tableau XX donne les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ et de η en fonction du pH des mélanges dont la concentration en soude est S, la concentration en gomme étant de 8 g. 83 par litre.

TABLEAU XX

Influence de la concentration en Na OH ($\theta = 14^\circ 2$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	4,75	0,430	0,0191
N/500	6,8	0,450	0,0163
N/100	8,4	0,380	0,0153
N/50	11,5	0,340	0,0147
N/10	12,3	0,320	0,0145
N/5	12,7	0,300	0,0141
N	13,7	0,300	0,0178

Dès mesures analogues faites avec HCl donnent les résultats contenus dans le tableau XXI, si s est la concentration en acide.

TABLEAU XXI

Influence de la concentration en H Cl ($\theta = 14^{\circ}2$).

s	pH	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η
0	4,75	0,430	0,0189
N/500	3,30	0,330	0,0151
N/100	2,40	0,270	0,0139
N/50	1,55	0,270	0,0136
N/10	1,40	0,260	0,0135
N/5	1,35	0,280	0,0144
N	1,30	0,289	0,0147

Contrairement à ce qui a été dit pour la gélatine, lorsque la viscosité croît, le rapport $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ croît aussi. Les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se placent sur des droites de coefficients angulaires positifs. Mais les diverses droites représentant les variations de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η prennent des positions différentes suivant la nature du facteur sur lequel on a agi pour déterminer la variation de la viscosité. Dans tous les cas on voit donc que le phénomène est complexe et qu'en particulier l'expression $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, même pour une solution ou une suspension d'un constituant déterminé ne saurait être regardée comme une fonction de la seule viscosité η .

CHAPITRE IV

Sur le mécanisme de l'ascension des colloïdes hydrophiles à travers les corps poreux

A partir de considérations thermodynamiques, Ch.-E. Guye ⁽¹⁾ est parvenu à établir une théorie du mouvement d'ascension des liquides à travers les corps poreux. M^{lle} P. Berthier ⁽²⁾ a étendu cette théorie à l'étude du mouvement de descente des liquides à travers les mêmes milieux et a effectué des expériences de vérification qui ont fourni des résultats en accord satisfaisant avec les prévisions théoriques. Nous nous sommes proposé d'examiner si les théories développées s'appliqueraient aux solutions des colloïdes hydrophiles sur lesquels portent nos recherches.

Rappel de la théorie

Dans cette théorie, Ch.-E. Guye a été amené à penser que la différence $E_0 - Jq$, entre l'énergie libérée par l'imbibition de l'unité de volume du liquide et l'énergie calorifique dégagée au cours de cette imbibition fournissait l'équivalent du travail effectué contre la pesanteur et du travail dépensé par les forces de frottement dans les actions de viscosité.

$$E_0 - Jq = \rho gh + A\eta hv \quad (1)$$

⁽¹⁾ Ch.-E. GUYE. *Arch. des sc. phys. et nat.*, 5^e période, vol. 7, avril-mai 1925, supplément, p. 63 et 78.

⁽²⁾ M^{lle} P. BERTHIER. *Loc. cit.*

η désigne le coefficient de viscosité du liquide à la température de l'expérience, ρ sa masse spécifique et v la vitesse linéaire d'ascension. D'autre part Ch.-E. Guye et H. Saini (1) ont été amenés à reconnaître expérimentalement que pour de faibles hauteurs d'ascension $E_0 - Jq$ varie linéairement en fonction de la hauteur h .

$$E_0 - Jq = \epsilon_0 (1 + kh) \quad (2)$$

En comparant (1) et (2) on obtient l'équation (3),

$$\epsilon_0 (1 + kh) = \rho gh + A\eta hv. \quad (3)$$

Dans le cas du mouvement de descente d'un liquide à travers un milieu poreux désignons par h' et v' la hauteur parcourue et la vitesse linéaire de descente à l'instant t .

M^{lle} P. Berthier a fait remarquer que dans le mouvement de descente le travail de la pesanteur se présente non comme un travail résistant, mais comme un travail moteur, l'équation (1) deviendra :

$$E_0 - Jq = -\rho gh' + A\eta h'v'. \quad (1 \text{ bis})$$

D'autre part, entre l'énergie disponible et la hauteur de descente h' parcourue par le liquide, il semble assez naturel d'admettre encore la relation établie par Ch.-E. Guye et H. Saini pour le mouvement d'ascension, la relation s'écrit :

$$E_0 - Jq = \epsilon_0 (1 + kh'). \quad (2 \text{ bis})$$

En combinant (1 bis) et (2 bis) on obtient l'équation du mouvement de descente :

$$\epsilon_0 (1 + kh') = -\rho gh' + A\eta h'v'. \quad (3 \text{ bis})$$

Dans le cas où le mouvement d'un liquide s'effectue à travers un milieu poreux maintenu horizontal, le travail des forces de pesanteur devient nul.

En désignant par h_1 et v_1 le déplacement horizontal et la vitesse du mouvement du liquide à l'instant t , les équations (1), (2) et (3) deviennent respectivement :

$$E_0 - Jq = A\eta h_1 v_1. \quad (1 \text{ ter})$$

$$E_0 - Jq = \epsilon_0 (1 + kh_1). \quad (2 \text{ ter})$$

$$\epsilon_0 (1 + kh_1) = A\eta h_1 v_1. \quad (3 \text{ ter})$$

(1) Ch.-E. GUYE et H. SAINI. *Helvetica Physica acta*, 2, 7, 1919. p. 445.

1^{er} mode de vérification :

Si on applique l'équation (3 bis) à des valeurs de h' égales aux valeurs de h qui interviennent dans (3), les valeurs de v et v' restant bien entendu égales, l'équation (3 bis) pourra s'écrire :

$$\varepsilon_0 (1 + kh) = -\rho gh + A\eta hv'. \quad (4)$$

En ajoutant membre à membre les équations (3) et (4) on obtient :

$$2\varepsilon_0 (1 + kh) = A\eta h (v + v'),$$

ou

$$h (v + v') = \frac{2\varepsilon_0}{A\eta} (1 + kh), \quad (5)$$

pour une hauteur h d'ascension et de descente $h (v + v')$ varie linéairement en fonction de h .

En retranchant membre à membre (3) et (4) on obtient :

$$2\rho gh - A\eta h (v' - v) = 0,$$

ou

$$v' - v = \frac{2\rho g}{A\eta}. \quad (6)$$

Des équations (5) et (6), il résulte :

1° que la différence $(v' - v)$ est constante lorsque h varie ;

2° que le produit $h (v + v')$ varie linéairement en fonction de h .

Deuxième mode de vérification :

En remplaçant dans les équations (3), (3 bis), (3 ter) les vitesses du mouvement du liquide v , v' , v_1 par $\frac{dh}{dt}$, $\frac{dh'}{dt}$, $\frac{dh_1}{dt}$, on obtient les équations différentielles :

$$\varepsilon_0 = (\rho g - k\varepsilon_0) h + A\eta h \frac{dh}{dt}. \quad (7)$$

$$\varepsilon_0 = -(\rho g + k\varepsilon_0) h' + A\eta h' \frac{dh'}{dt}. \quad (7 \text{ bis})$$

$$\varepsilon_0 = -\varepsilon_0 kh_1 + A\eta h_1 \frac{dh_1}{dt}. \quad (7 \text{ ter})$$

Par intégration, on obtient pour le mouvement ascendant :

$$t = \frac{A\eta}{(\rho g - k\varepsilon_0)^2} \left[\varepsilon_0 \log_e \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 - (\rho g - k\varepsilon_0) h} - (\rho g - k\varepsilon_0) h \right] \quad (8)$$

qui pour de faibles hauteurs d'ascension, après développement en série des logarithmes peut s'écrire

$$t = Mh^2 + Nh^3 + Ph^4 + \dots \quad (9)$$

avec $M = \frac{A\eta}{2\varepsilon_0}$; $N = \frac{A\eta}{3\varepsilon_0^2} (\rho g - k\varepsilon_0)$; $P = \frac{A\eta}{4\varepsilon_0^3} (\rho g - k\varepsilon_0)^2$

Pour le mouvement de descente, on aura :

$$t = \frac{A\eta}{(\rho g + k\varepsilon_0)^2} \left[\varepsilon_0 \log_e \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (\rho g + k\varepsilon_0)h'} + (\rho g + k\varepsilon_0)h' \right] \quad (8 \text{ bis})$$

qui, pour de faibles hauteurs h' peut s'écrire :

$$t = Mh'^2 - N'h'^3 + P'h'^4, \dots \quad (9 \text{ bis})$$

avec $M = \frac{A\eta}{2\varepsilon_0}$; $N' = \frac{A\eta}{3\varepsilon_0^2} (\rho g + k\varepsilon_0)$; $P' = \frac{A\eta}{4\varepsilon_0^3} (\rho g + k\varepsilon_0)^2$

Pour le mouvement horizontal,

$$t = \frac{A\eta}{k^2\varepsilon_0} \left[\log_e \frac{1}{1 + kh_1} + kh_1 \right] \quad (8 \text{ ter})$$

d'où

$$t = Mh_1^2 - N_1h_1^3 + P_1h_1^4, \dots \quad (9 \text{ ter})$$

avec $M = \frac{A\eta}{2\varepsilon_0}$; $N_1 = \frac{kA\eta}{3\varepsilon_0}$; $P_1 = \frac{k^2A\eta}{4\varepsilon_0}$

Pour de faibles valeurs de h , h' , h_1 , on pourra borner l'expression de t aux deux premiers termes des développements précédents et écrire :

$$\frac{t}{h^2} = M + Nh. \quad (10)$$

$$\frac{t}{h'^2} = M - N'h'. \quad (10 \text{ bis})$$

$$\frac{t}{h_1^2} = M - N_1h_1. \quad (10 \text{ ter})$$

qu'il s'agisse du mouvement d'ascension, de descente ou du mouvement horizontal $\frac{t}{h^2}$ varie linéairement en fonction de h pour les valeurs de h qui ne sont pas considérables. Pour l'ascension la droite représentant $\frac{t}{h^2}$ en fonction de h a un coefficient angulaire positif

tandis que les droites représentant $\frac{t}{h'^2}$ en fonction de h' et $\frac{t}{h_1^2}$ en fonction de h_1 doivent avoir un coefficient angulaire négatif.

Les équations (10), (10 bis), (10 ter) peuvent s'écrire respectivement :

$$t = Mh^2 \left(1 + \frac{N}{M}h \right),$$

$$t = Mh'^2 \left(1 - \frac{N'}{M}h' \right),$$

$$t = Mh_1^2 \left(1 - \frac{N_1}{M}h_1 \right).$$

Pour de faibles valeurs de h , h' , h_1 , les termes $\frac{Nh}{M}$, $\frac{N'h'}{M}$, $\frac{N_1h_1}{M}$ sont petits par rapport à l'unité en prenant les logarithmes des deux membres et en limitant les développements de $\log \left(1 + \frac{Nh}{M} \right)$, de $\log \left(1 - \frac{N'h'}{M} \right)$, de $\log \left(1 - \frac{N_1h_1}{M} \right)$ à leur premier terme, on obtient :

$$\log. t = \log. M + 2 \log. h + \frac{N}{M} h. \quad (11)$$

$$\log. t = \log. M + 2 \log. h' - \frac{N'}{M} h'. \quad (11 \text{ bis})$$

$$\log. t = \log. M + 2 \log. h_1 - \frac{N_1}{M} h_1. \quad (11 \text{ ter})$$

c'est-à-dire :

$$\log. h = -\frac{1}{2} \log. M + \frac{1}{2} \log. t - \frac{1}{2} \frac{N}{M} h. \quad (12)$$

$$\log. h' = -\frac{1}{2} \log. M + \frac{1}{2} \log. t + \frac{1}{2} \frac{N'}{M} h'. \quad (12 \text{ bis})$$

$$\log. h_1 = -\frac{1}{2} \log. M + \frac{1}{2} \log. t + \frac{1}{2} \frac{N_1}{M} h_1. \quad (12 \text{ ter})$$

Les points représentant $\log. h$ en fonction de $\log. t$ doivent se placer au-dessous de la droite

$$y = -\frac{1}{2} \log. M + \frac{1}{2} \log. t,$$

et s'en écarter de plus en plus à mesure que h augmente, quoique

très peu puisque $\frac{N}{M}$ est très petit, en sorte qu'au début de son parcours la droite représentant $\log. h$ en fonction de $\log. t$ puisse se confondre avec une droite de coefficient angulaire légèrement inférieur à 0,5.

Les points représentant $\log. h'$ et $\log. h_1$ en fonction de $\log. t$ se placeront au-dessus de la droite

$$y = -\frac{1}{2} \log. M + \frac{1}{2} \log. t.$$

Vérifications expérimentales :

1^o M^{lle} Berthier a vérifié quelques-unes des propriétés précédentes pour le mouvement de divers liquides purs (eau, pétrole, huile de vaseline, glycérine). Dans le cas de solutions de saccharose, les résultats varient notablement avec la concentration des solutions ainsi qu'avec la nature du papier à filtrer utilisé pour constituer le corps poreux, en sorte que les résultats expérimentaux sont en moins bon accord avec les prévisions théoriques déduites des formules (5) et (6). Nous avons effectué des expériences analogues à celles de M^{lle} Berthier en utilisant des solutions de gélatine iso-électrique et de gomme arabique. En outre, nous avons également étudié le mouvement de déplacement des mêmes solutions à travers une bande de papier maintenue horizontalement. Les dispositifs utilisés pour cette étude sont les suivants :

Pour le mouvement d'ascension verticale, nous avons employé le dispositif indiqué au chapitre premier.

Pour le mouvement de descente verticale, la bande de papier plonge par son extrémité supérieure alourdie d'une perle de verre, dans une cuve contenant le liquide à étudier ; à la sortie du liquide, la bande passe sur un fil inoxydable de manière à éviter tout contact de la bande avec le bord de la cuve, après quoi elle descend sur une longueur de 30 à 40 centimètres, la verticalité étant maintenue par un contre-poids fixé à la partie inférieure. Dans un tel dispositif, on ne réalise pas un mouvement de descente sur toute l'étendue de la bande, celle-ci étant ascendante et horizontale pendant environ les deux premiers centimètres à partir du niveau supérieur du liquide dans la cuve, ce qui occasionne une légère perturbation.

Cependant ce parcours perturbateur est très court par rapport au parcours suivant lequel le liquide descend verticalement. D'autre part, Ch.-E. Guye et H. Saini ayant montré que pour des longueurs inférieures à 3 ou 4 centimètres la pesanteur n'intervient pas, le mouvement ascendant et le mouvement horizontal sont représentés par la même équation ; il semble possible d'adopter comme origine du mouvement vertical descendant le niveau B où la bande émerge

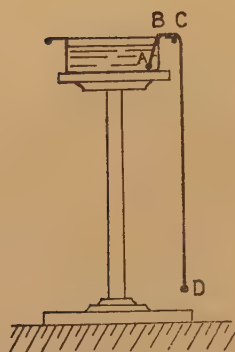


Fig. 7



Fig. 8

du liquide (fig. 7). Cette approximation semble pouvoir être considérée comme légitimée par les expériences de M^{lle} Berthier sur les liquides purs dont les résultats sont en bon accord avec les prévisions théoriques.

Pour le mouvement horizontal (fig. 8), la bande plonge par l'une de ses extrémités alourdie d'un contre-poids dans le liquide ; à la sortie de la cuve elle passe sur un fil inoxydable B et est maintenue horizontale sur une longueur de 30 à 40 centimètres par d'autres fils inoxydables places de 10 en 10 centimètres ; son autre extrémité étant fixe en C au support.

Le parcours ascendant AB étant inférieur à 2 centimètres, on prendra comme origine du mouvement horizontal le point A.

*Résultats des mesures effectuées sur les solutions
de gélatine isoélectrique et de gomme arabique :*

Les tableaux XXII et XXIII donnent pour les solutions de gélatine et de gomme arabique les hauteurs h , h' , h_1 aux divers instants t , au cours des ascensions à travers les bandes de papier.

TABLEAU XXII

Ascension des solutions de gélatine à différentes concentrations c en g. par litre ($\theta = 14^{\circ}9$).

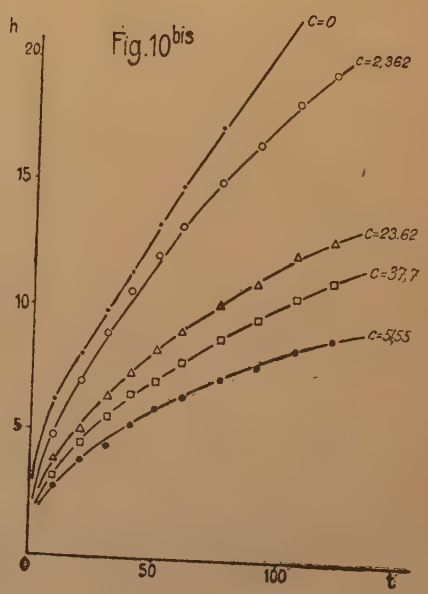
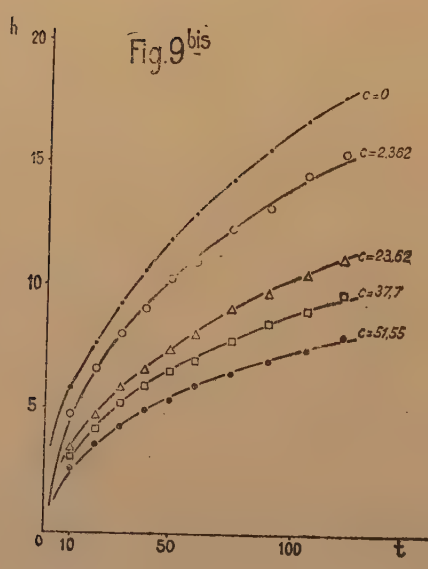
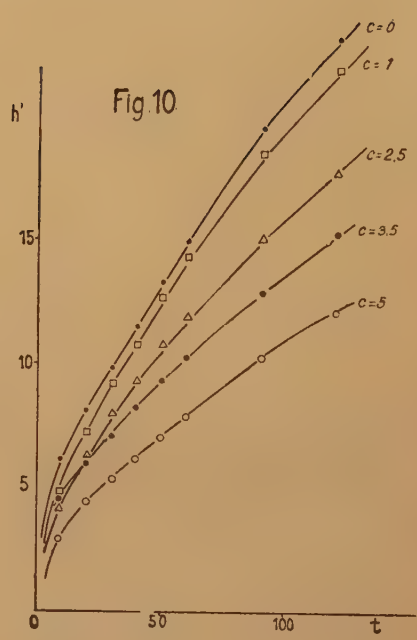
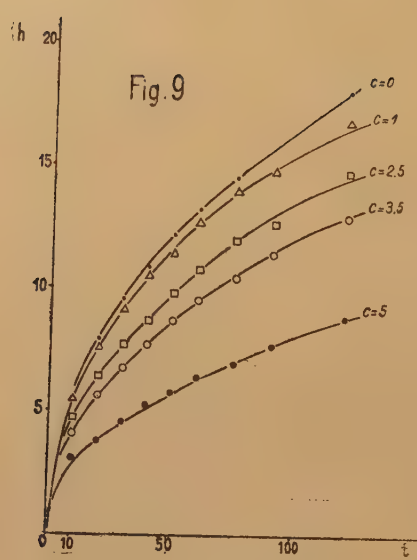
t	$c = 0$			$c = 1$			$c = 2,5$		
	h	h'	h_1	h	h'	h_1	h	h'	h_1
10	5,5	6,1	5,6	5,6	5,8	5,5	4,8	4,2	4,3
20	7,8	7,9	7,7	7,7	7,2	7,2	6,4	6,3	6,3
30	9,4	9,8	9,3	9,2	9,2	8,9	7,6	8	8,2
40	10,7	11,5	10,8	10,5	10,8	10,6	8,8	9,3	9,0
50	12,1	13,3	12,6	11,5	12,7	11,7	9,9	10,7	10,3
60	13,1	14,8	14,5	12,9	14,2	13,1	10,7	11,9	11,5
90	15,7	20,3	16,7	14,6	18,3	15,5	12,7	15	14,2
120	17,9	26,4	21,5	16,6	21,9	17,9	14,6	17,6	14,3
300	26,2	31,0	28,1	25	28,9	26,8	21,7	30,8	23,4

t	$c = 3,5$			$c = 5$		
	h	h'	h_1	h	h'	h_1
10	4	4,6	4,1	3	2,8	2,8
20	5,5	6	5,6	3,7	4,3	3,9
30	6,7	7,1	6,8	4,3	4,7	4,4
40	7,7	8,1	7,8	5,2	5,5	5,3
50	8,7	9,3	8,6	5,8	6,3	5,9
60	9,5	10,2	9,7	6,3	8,6	6,6
90	11,3	12,8	11,7	7,7	10,5	8,1
120	12,9	15,2	13,2	8,8	13,1	9,3
300	19,5	21,9	19,9	13,2	18,3	15,1

TABLEAU XXIII

Ascension des solutions de gomme arabique à différentes concentrations c en g. par litre ($\theta = 14^{\circ}3$)

t	$c = 0$			$c = 2,362$			$c = 23,62$		
	h	h'	h_1	h	h'	h_1	h	h'	h_1
10	5,8	6,1	5,7	4,8	4,8	5,2	3,4	3,6	3,5
20	7,7	7,7	7,9	6,6	6,9	7,1	4,8	5	4,9
30	9,3	9,8	9,7	8,0	8,7	8,5	5,9	6,2	6,0
40	10,6	11,3	11	9,2	10,6	9,8	6,6	7,3	6,9
50	11,8	13,3	12,4	10,2	12	10,9	7,4	8,2	7,9
60	12,9	14,8	13,6	11,0	13,2	11,9	8,0	9,0	8,7
90	15,5	20,3	16,8	13,2	16,6	14,6	9,8	11,1	10,2
120	17,7	25,6	19,8	15,2	19,6	17,1	11,1	12,8	11,6
300	27,3	34,1	32,1	25,8	43,2	31,1	18,4	23,2	20,7



t	$c = 37,7$			$c = 51,15$		
	h	h'	h_1	h	h'	h_1
10	3,1	3,1	2,9	2,7	2,7	2,6
20	4,2	4,5	4,1	3,7	3,8	3,7
30	5,1	5,5	5,3	4,3	4,4	4,4
40	5,9	6,4	5,9	5,0	5,2	5,1
50	6,5	7,1	6,7	5,4	5,9	5,5
60	7,1	7,8	7,3	6,0	6,4	6,3
90	8,5	9,7	8,9	7,0	7,7	7,3
120	9,7	11,3	10,2	8,0	8,9	8,5
300	15,4	18,5	16,4	13,1	14,4	12,2

Sur les figures 9, 10, 9 bis et 10 bis qui représentent les hauteurs h et h' d'ascension et de descente en fonction de t , on a relevé les abscisses $t_1, t_2, \dots, t_n$ relatives à des valeurs de $h_1, h_2, \dots, h_n$; la vitesse moyenne à la hauteur $\frac{h_n + h_{n+1}}{2}$, peut être prise égale-

à $\frac{h_{n+1} - h_n}{t_{n+1} - t_n}$, c'est-à-dire à $:\frac{4}{t_{n+1} - t_n}$

Nous avons calculé ainsi les vitesses v et v' pour d'égales hauteurs d'ascension et de descente.

Les tableaux XXIV et XXV fournissent pour les hauteurs h et h' variant de 4 en 4 centimètres

a les vitesses v et v' ,

b les différences $v' - v$

c les produits $h(v' + v)$.

TABLEAU XXIV

Solutions de gélatine à différentes concentrations c en g. par litre.

	h	$v^{cm}/min.$	$v'^{cm}/min.$	$v' - v$	$h(v' + v)$
$s = 0$	8	0,216	0,280	0,064	3,968
	12	0,138	0,200	0,062	4,056
	16	0,095	0,160	0,065	4,080
	20	0,067	0,132	0,065	3,980
$c = 1$	8	0,206	0,256	0,050	3,696
	12	0,125	0,182	0,057	3,720
	16	0,094	0,150	0,056	3,904
	20	0,071	0,125	0,054	3,920
$c = 2,5$	8	0,141	0,192	0,051	2,654
	12	0,086	0,140	0,054	2,712
	16	0,060	0,110	0,050	2,720
	20	0,043	0,095	0,052	2,760

$c = 3,5$	8	0,100	0,134	0,034	1,872
	12	0,059	0,095	0,036	1,848
	16	0,038	0,077	0,035	1,840
	20	0,028	0,067	0,035	1,850
$c = 5$	8	0,049	0,075	0,026	0,990
	12	0,025	0,050	0,025	0,900
	16	0,020	0,046	0,026	1,056

TABLEAU XXV

Solutions de gomme à différentes concentrations c en g. par litre.

	h	$v^{\text{cm}}/\text{min.}$	$v'^{\text{cm}}/\text{min.}$	$v' - v$	$h(v' + v)$
$c = 0$	8	0,212	0,280	0,068	3,936
	12	0,131	0,200	0,069	3,972
	16	0,089	0,160	0,070	4,016
	20	0,069	0,138	0,069	4,120
$c = 2,362$	8	0,157	0,210	0,053	2,936
	12	0,093	0,147	0,054	2,880
	16	0,064	0,114	0,050	2,848
	20	0,048	0,100	0,052	2,962
$c = 23,62$	8	0,086	0,113	0,027	1,592
	12	0,055	0,080	0,025	1,620
	16	0,032	0,059	0,026	1,440
	20	0,024	0,048	0,024	1,440
$c = 37,7$	8	0,067	0,084	0,017	1,206
	12	0,040	0,056	0,016	1,152
	16	0,024	0,040	0,016	1,024
$c = 51,55$	8	0,042	0,045	0,003	0,688
	12	0,033	0,035	0,002	0,722
	16	0,018	0,020	0,002	0,708

L'examen des résultats consignés dans les tableaux XXIV et XXV appelle les remarques suivantes :

a) Pour une solution déterminée, la différence $(v' - v)$ n'éprouve généralement que des variations assez faibles avec les hauteurs auxquelles elle se rapporte. Sauf quelques écarts qui peuvent être rattachés à des erreurs accidentelles pouvant tenir aux défauts d'homogénéité du papier, à une répartition non uniforme de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, on peut considérer les valeurs de $(v' - v)$ comme sensiblement constantes et en prendre la moyenne. Chaque solution est ainsi caractérisée par la valeur moyenne de $(v' - v)$.

b) Conformément aux prévisions théoriques tirées de la formule (6) $v' - v = \frac{2\rho g}{A\eta}$, on voit que les valeurs moyennes de $v' - v$ vont

en diminuant à mesure que croît la concentration des solutions et par suite leur viscosité.

c) Les valeurs du produit $h(v + v')$ n'éprouvent que des variations assez faibles en fonction de h , ce résultat peut tenir à ce que pour le papier utilisé les coefficients k ont une valeur sensiblement nulle.

Pour chacune des solutions examinées, on pourra adopter la valeur moyenne de l'expression $h(v + v')$. Pour l'eau, l'expression $h(v + v')$ varie de manière sensiblement linéaire en fonction de h .

Le tableau XXVI donne pour les diverses solutions envisagées les valeurs moyennes de $v' - v$ et de $h(v + v')$:

TABLEAU XXVI

Gélatine

	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2$	$c = 3,5$	$c = 5$
$v' - v$ moyen	0,065	0,054	0,052	0,035	0,025
$(v - v')h$ moyen	4,020	3,810	2,739	1,852	0,982

Gomme arabique

	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2$	$c = 3,5$	$c = 5$
$v' - v$ moyen	0,068	0,052	0,025	0,016	0,002
$(v - v')h$ moyen	4,011	2,904	1,523	1,124	0,702

Des valeurs moyennes de $v' - v$ et de $h(v + v')$, on peut déduire les valeurs de ϵ_0 et de A se rapportant à chacune des solutions étudiées dont on détermine la viscosité η à la température d'ascension.

$$\epsilon_0 = \frac{A \eta h (v + v')}{2}$$

$$A = \frac{2 \rho g}{(v' - v) \eta}$$

Le tableau XXVII contient les valeurs de A et de ϵ_0 relatives aux diverses solutions de gélatine et de gomme arabique.

TABLEAU XXVII

Gélatine

	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2,5$	$c = 3,5$	$c = 5$
A	$1,31.10^8$	$1,66.10^8$	$1,90.10^8$	$1,95.10^8$	$2,04.10^8$
ϵ_0	$6,37.10^4$	$6,03.10^4$	$5,34.10^4$	$5,09.10^4$	$3,27.10^4$

Gomme arabique

	$c = 0$	$c = 2,362$	$c = 23,62$	$c = 37,7$	$c = 51,55$
A	$1,38.10^8$	$1,48.10^8$	$1,69.10^8$	$2,40.10^8$	$3,80.10^8$
ϵ_0	$6,5.10^4$	$5,53.10^4$	$1,26.10^4$	$0,83.10^4$	$0,29.10^4$

Le coefficient ϵ_0 qui représente l'énergie d'imbibition par unité de volume utilisée pour produire l'ascension du liquide à travers le papier va en diminuant à mesure que croît la concentration en colloïde hydrophile de la solution. Au contraire, le coefficient A qui représente l'énergie utilisée dans le frottement, va en croissant avec la concentration en colloïde hydrophile.

Les résultats paraissent assez vraisemblables, il est naturel de penser que la présence de colloïde hydrophile, c'est-à-dire doué de grande affinité pour l'eau doit diminuer l'énergie d'affinité de l'eau pour le milieu poreux à travers lequel a lieu l'ascension et augmenter le travail de frottement mis en œuvre dans le passage à travers les pores.

2° *Vérification expérimentale*

Dans les tableaux XXVIII et XXIX nous avons consigné les valeurs de $\frac{t}{h^2}$ ascension, $\frac{t}{h'^2}$ descente, $\frac{t}{h_1^2}$ mouvement horizontal, pour la gélatine et la gomme arabique, prises sous diverses concentrations c en g. par litre.

TABEAU XXVIII

Valeurs des rapports $\frac{t}{h^2}$ $\frac{t}{h'^2}$ $\frac{t}{h_1^2}$ pour les différentes solutions de gélatine.

	t	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2,5$	$c = 3,5$	$c = 5$
$\frac{t}{h^2}$	10	0,355	0,384	0,452	0,625	1,211
	20	0,385	0,396	0,488	0,661	1,447
	30	0,392	0,405	0,519	0,660	1,460
	40	0,396	0,408	0,539	0,670	1,480
	50	0,403	0,413	0,542	0,674	1,486
	60	0,407	0,416	0,544	0,690	1,511
	90	0,422	0,428	0,584	0,704	1,518
	120	0,430	0,436	0,603	0,721	1,549
	300	0,466	0,480	0,637	0,789	1,720

t	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2,5$	$c = 3,5$	$c = 5$
$\frac{t}{h^2}$					
10	0,380	0,434 a	0,567	0,649	1,275
20	0,328	0,385	0,504	0,625	1,250
30	0,312	0,354	0,468	0,605	1,238
40	0,312	0,342	0,462	0,578	1,212
50	0,282	0,310	0,435	0,574	1,188
60	0,273	0,297	0,423	0,555	1,175
90	0,218	0,268	0,400	0,519	1,084
120	0,205	0,250	0,357	0,472	0,991
300	0,172	0,211	0,316	0,386	0,890

t	$c = 0$	$c = 1$	$c = 2,5$	$c = 3,5$	$c = 5$
$\frac{t}{h_1^2}$					
10	0,366	0,385	0,399	0,664	1,250
20	0,380	0,387	0,396	0,676	1,245
30	0,377	0,390	0,405	0,670	1,231
40	0,371	0,392	0,416	0,674	1,240
50	0,370	0,391	0,439	0,667	1,219
60	0,373	0,390	0,435	0,669	1,231
90	0,375	0,394	0,433	0,665	1,235
120	0,369	0,395	0,412	0,648	1,222
300	0,372	0,388	0,405	0,652	1,221

TABLEAU XXIX

Valeurs des rapports $\frac{t}{h^2}$ $\frac{t}{h^2}$ $\frac{l}{h_1^2}$ pour les différentes solutions
de gomme arabique.

t	$c = 0$	$c = 2,362$	$c = 23,62$	$c = 37,7$	$c = 51,55$
$\frac{t}{h^2}$					
10	0,297	0,434	0,861	1,040	1,371
20	0,337	0,459	0,864	1,133	1,460
30	0,346	0,468	0,868	1,148	1,622
40	0,355	0,472	0,918	1,153	1,600
50	0,359	0,480	0,913	1,182	1,664
60	0,360	0,495	0,926	1,190	1,710
90	0,374	0,516	0,937	1,120	1,837
120	0,382	0,528	0,972	1,175	1,875
300	0,459	0,542	1,036	1,466	1,989
t	$c = 0$	$c = 2,362$	$c = 23,62$	$c = 37,7$	$c = 51,55$
$\frac{t}{h^2}$					
10	0,295	0,434	0,791	1,040	1,392
20	0,337	0,430	0,780	1,987	1,390
30	0,312	0,420	0,771	0,979	1,365
40	0,310	0,369	0,750	0,966	1,355
50	0,295	0,348	0,743	0,960	1,342
60	0,281	0,344	0,740	0,956	1,321
90	0,273	0,333	0,730	0,945	1,275
120	0,258	0,326	0,705	0,939	1,205
300	0,239	0,312	0,681	0,912	1,189
t	$c = 0$	$c = 2,362$	$c = 23,62$	$c = 37,7$	$c = 51,55$
$\frac{t}{h_1^2}$					
10	0,307	0,415	0,770	1,200	1,799
20	0,320	0,416	0,755	1,192	1,800
30	0,324	0,420	0,754	1,195	1,820
40	0,318	0,424	0,743	1,189	1,830
50	0,320	0,422	0,741	1,189	1,835
60	0,325	0,410	0,735	1,188	1,825
90	0,319	0,410	0,740	1,183	1,815
120	0,308	0,394	0,728	1,185	1,830
300	0,275	0,382	0,720	1,178	1,805

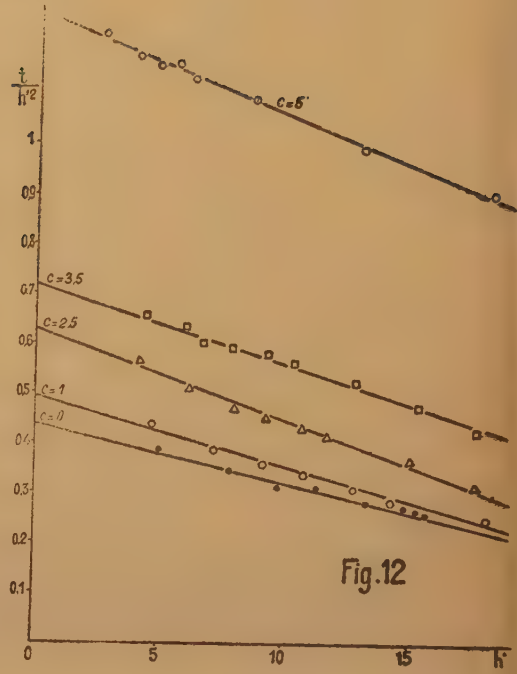
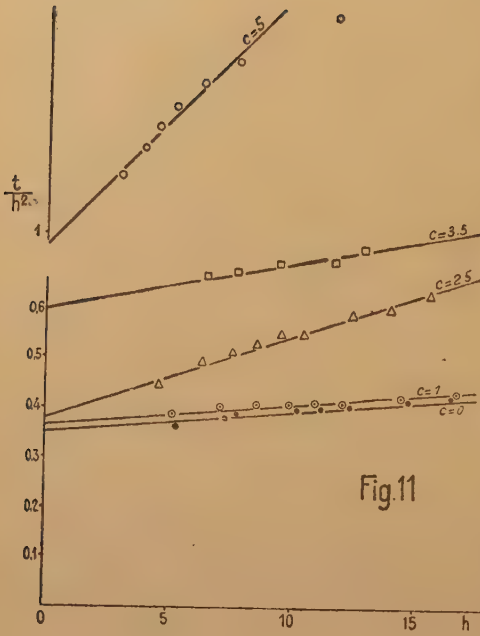
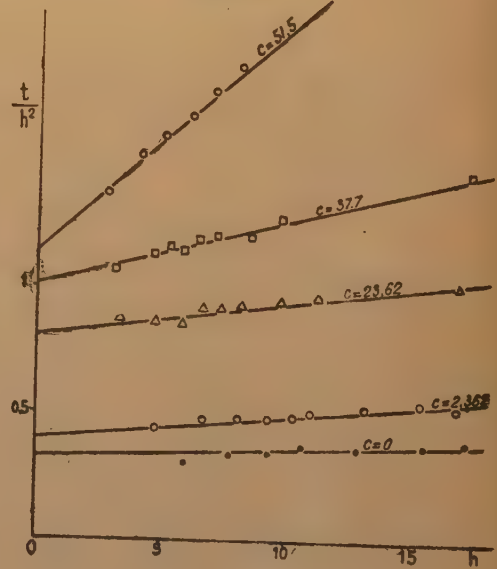
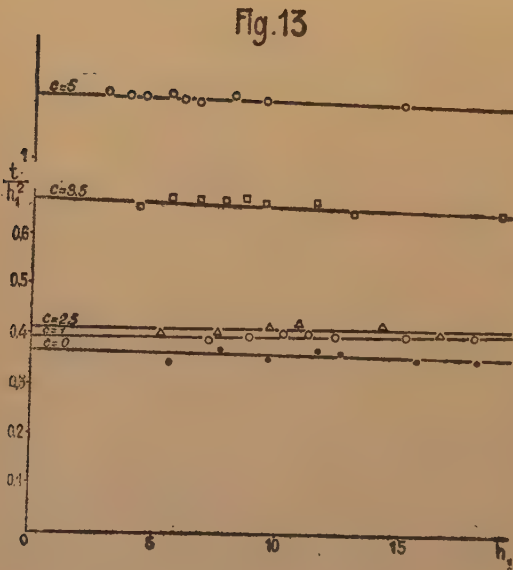
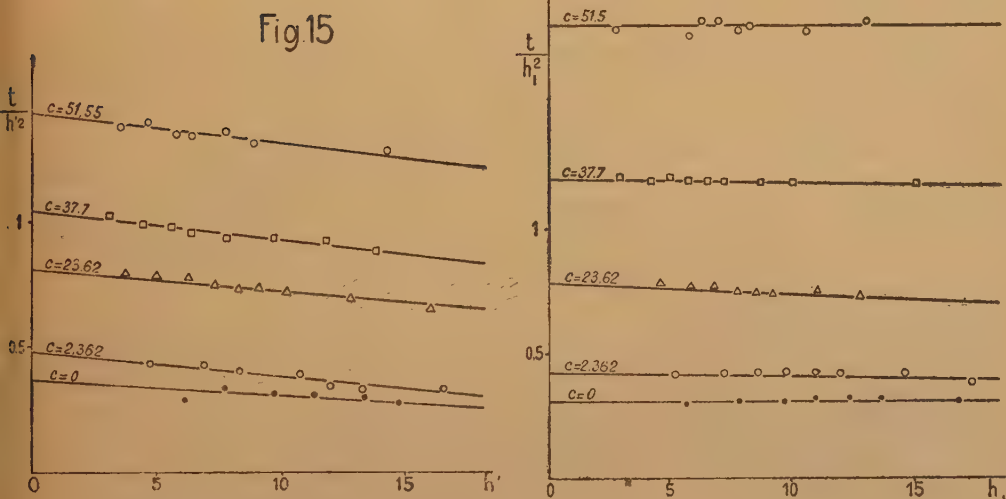


Fig. 14



Les figures 11, 12, 13, 14, 15, 16 sur lesquelles nous avons porté en abscisses h , h' , h_1 et en ordonnées $\frac{t}{h^2}$, $\frac{t}{h'^2}$, $\frac{t}{h_1^2}$ montrent que les points représentatifs se placent sur des droites de coefficients angulaires positifs pour l'ascension et négatifs pour la descente. Pour le

Fig.16



mouvement horizontal, les points se placent sur des droites sensiblement horizontales.

3^e Vérification expérimentale

Nous avons représenté sur les figures 17, 18, 19, 20, 21, 22, $\log. h$, $\log. h'$, $\log. h_1$, en fonction de $\log. t$ pour les différentes solutions de gélatine et de gomme arabique de concentration c en g. par litre. Les points se placent dans le cas de l'ascension et de la descente et du mouvement horizontal sur des droites ayant des coeffi-

Fig.17

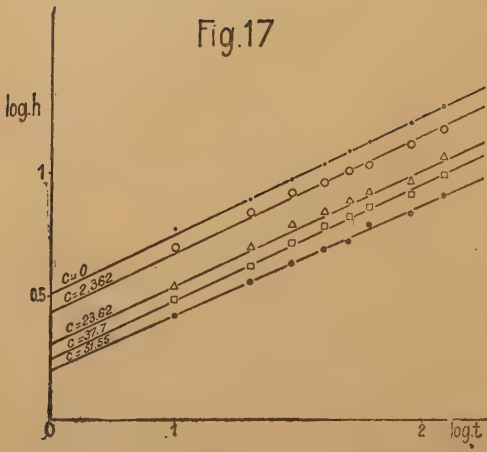


Fig 18

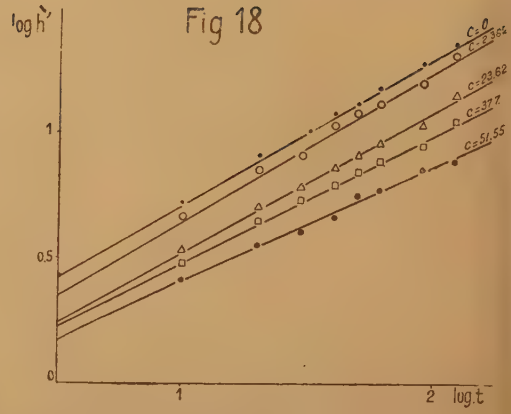


Fig.19

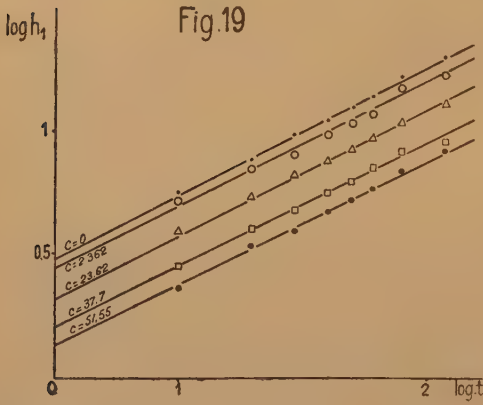


Fig.20

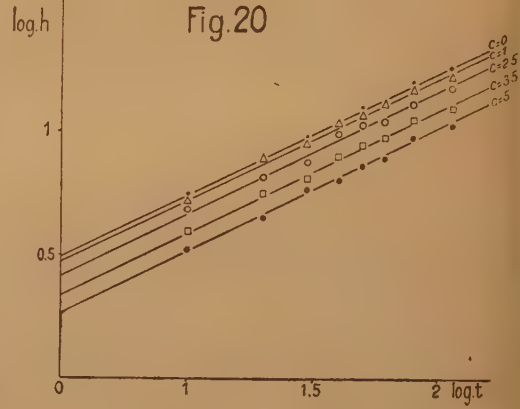


Fig.21

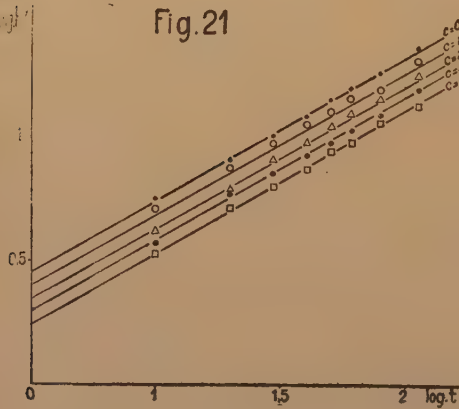
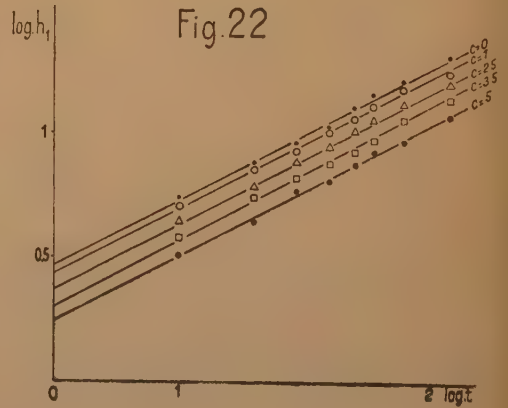


Fig.22



cients angulaires n dont les valeurs sont consignées dans les tableaux XXX et XXXI.

TABLEAU XXX

Gélatine

c	n		
	asc.	desc.	horiz.
0	0,46	0,60	0,60
1	0,43	0,60	0,59
2,5	0,44	0,56	0,56
3,5	0,45	0,54	0,55
5	0,45	0,55	0,54

TABLEAU XXXI

Gomme arabique

c	n		
	asc.	desc.	horiz.
0	0,44	0,60	0,50
2,362	0,45	0,52	0,49
23,62	0,46	0,52	0,51
37,7	0,45	0,53	0,50
51,5	0,47	0,54	0,48

On voit que pour le mouvement d'ascension les coefficients angulaires sont inférieurs à 0,5, tandis que pour le mouvement de descente ils sont supérieurs à 0,5. Ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques.

Pour le mouvement horizontal, les coefficients angulaires sont supérieurs à 0,5 dans le cas des solutions de gélatine comme l'indiquait la théorie tandis que pour les solutions de gomme arabique n est sensiblement égal à 0,5. Mais les expériences ne semblent pas être d'une précision suffisante pour apprécier les faibles écarts entre 0,5 et les valeurs exactes de ces coefficients angulaires.

CHAPITRE V

Influence de l'addition de l'alcool sur l'ascension des solutions de gomme arabique et de gélatine

L'alcool qui est un déshydratant énergique diminue la solubilité des colloïdes hydrophiles dans l'eau et finit par en provoquer la floculation. Il était intéressant de rechercher l'influence que l'addition d'alcool peut exercer sur l'ascension de ces solutions à travers les corps poreux.

Une première série d'expériences a été faite sur des solutions de concentrations relativement faibles en gélatine et en gomme arabique. A 25 cc. d'une solution de diverses concentrations en gomme ou en gélatine, on ajoutait 10 cc. d'alcool absolu et 5 cc. d'eau. Les tableaux XXXII et XXXIII donnent pour diverses concentrations c du colloïde en g par litre les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, du coefficient de viscosité η (centipoises) et des tensions superficielles γ (dynes/cm.), mesurées aux températures d'ascension pour des solutions étudiées en présence ou en l'absence d'alcool (1).

(1) Les viscosités ont été mesurées au moyen du viscomètre d'Ostwald et les tensions superficielles à l'aide du compte-gouttes de Duclaux.

TABLEAU XXXII

Gélatine ($\theta = 8^{\circ}5$)

c	ALCOOL 0 p. 100				ALCOOL 12,5 p. 100				ALCOOL 25 p. 100			
g. p litre	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ		$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ		$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ	
0	0,185	0,0134	76,8		0,225	0,0163	59,2		0,228	0,0168	51,1	
1	0,225	1,0162	71,9		0,280	0,0212	57,8		0,270	0,0327	50,7	
2	0,403	0,0285	70,6		0,551	0,0384	56,5		0,538	0,0388	50,3	
2,5	0,580	0,0366	69,1		0,665	0,0463	55,5		0,920	0,0710	49,8	
3	0,800	0,0487	67,7		0,980	0,0639	50,8		1,310	0,0972	49,0	

TABLEAU XXXIII

Gomme arabique ($\theta = 11^{\circ}2$)

c	ALCOOL 0 p. 100			ALCOOL 12,5 p. 100			ALCOOL 25 p. 100		
	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ
g. p litre									
0	0,200	0,0140	77	0,226	0,0295	42,8	0,420	0,0390	41,3
2,213	0,250	0,0146	70,9	0,260	0,0322	40,9	0,440	0,0419	34,2
5,531	0,335	0,0173	70,4	0,350	0,0374	40,8	0,570	0,0477	34,1
11,063	0,490	0,0208	70,2	0,550	0,0426	40,2	0,660	0,0575	34,1
22,125	0,770	0,0284	69,6	0,800	0,0530	39,9	0,900	0,0742	33,9
27,655	0,850	0,0324	69,0	1,080	0,0653	39,8	1,200	0,0828	33,7

Qu'il s'agisse de gomme arabique ou de gélatine, l'addition d'alcool entraîne un accroissement de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, de la viscosité η et un abaissement de la tension superficielle γ .

Dans d'autres séries d'expériences nous avons laissé invariables les concentrations en gélatine et en gomme arabique et fait varier dans d'assez grandes proportions la quantité d'alcool. Les mesures rapportées dans les tableaux XXIV et XXXV ont été faites :

1° sur des mélanges obtenus en ajoutant à 15 cm³ d'une solution du colloïde, n cm³ d'alcool et $(15 - n)$ cm³ d'eau (A).

2° sur des mélanges obtenus en mélangeant n cc. d'alcool et $(30 - n)$ cm³ d'eau (B). Ces tableaux fournissent les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, η et γ relatives à différentes valeurs de n pour les solutions renfermant dans le mélange 2 g. 5 de gélatine et 17 g. 7 de gomme arabique.

TABLEAU XXXIV

$\{\theta = 7^{\circ}5\}$

n	A (avec gélatine)			B (sans gélatine)		
	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ
0	0,445	0,0360	70,6	0,230	0,0140	71,2
1	0,465	0,0416	64,7	0,245	0,0168	65,8
3	0,572	0,0500	52,6	0,320	0,0191	55,8
5	0,635	0,0531	59,1	0,330	0,0264	49,4
7	0,890	0,0618	44,0	0,350	0,0288	45,4
10	1	0,0633	42,6	0,380	0,0349	43,5

TABLEAU XXXV

$\{\theta = 9^{\circ}4\}$

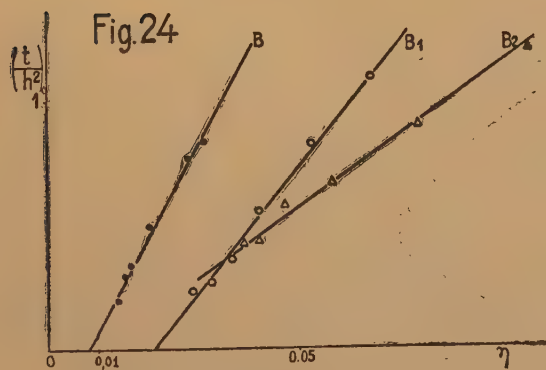
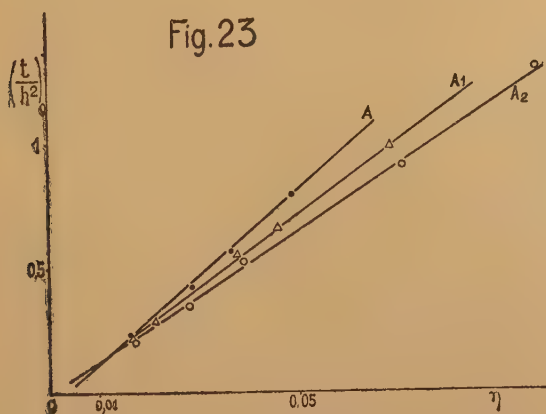
n	A (avec gomme arabique)			B (sans gomme arabique)		
	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ	$\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$	η	γ
0	0,409	0,0218	71,2	0,200	0,0132	71
1	0,430	0,0277	63,3	0,202	0,0144	65,5
3	0,478	0,0311	54,2	0,220	0,0178	55,8
5	0,588	0,0388	47,3	0,249	0,0221	47,8
7	0,694	0,0467	42,3	0,301	0,0261	43,4
10	0,850	0,0577	36,6	0,320	0,0342	37,6

L'addition progressive d'alcool se traduit par une augmentation du quotient $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ aussi bien en présence qu'en l'absence de colloïde.

Sil'on représente les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ rassemblées dans les tableaux XXXII et XXXIII en fonction des viscosités η (fig. 23 et 24), on constate que les points relatifs aux solutions colloïdales avec alcool se disposent sur des droites A_1 , A_2 et B_1 , B_2 situées au-dessous des droites A et B relatives aux solutions sans alcool.

On retrouve ce résultat déjà signalé antérieurement, que les valeurs de n sont $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ pas uniquement fonction de la viscosité, mais dépendent également de la composition des milieux examinés. Les mesures faites indiquent qu'à égalité de viscosité la présence d'alcool entraîne une diminution de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, c'est-à-dire un accroissement de la hauteur h observée pour une valeur donnée de t .

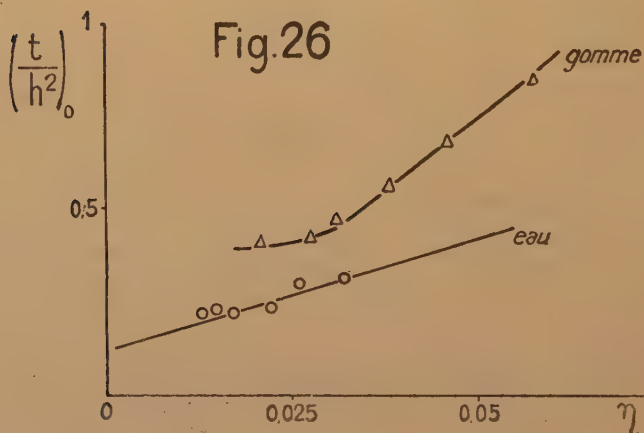
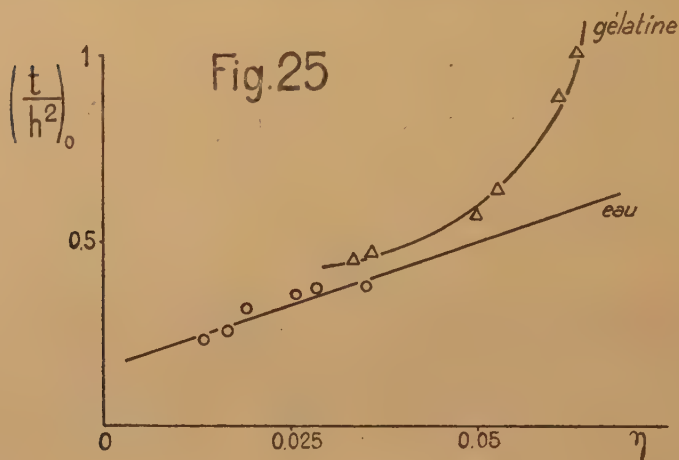
Autrement dit, l'action exercée par la présence d'alcool qui, à égalité de viscosité augmenterait la hauteur d'ascension d'une solution d'un colloïde hydrophile, pourrait s'interpréter en admettant



que l'alcool diminue l'affinité du colloïde pour le milieu solvant et par suite réduit l'accroissement de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ que détermine la présence du colloïde.

Si l'on représente les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ contenues dans les tableaux

XXXIV et XXXV en fonction des viscosités (fig. 25 et 26) on s'aperçoit que les points relatifs aux mélanges sans colloïdes se disposent sur des droites tandis que les points relatifs aux mélanges contenant



de la gélatine et de la gomme arabique se disposent sur des courbes situées au-dessus des droites précédentes dont elles s'écartent de plus en plus à mesure que la viscosité et par suite la teneur en alcool vont en augmentant. Aussi la présence de colloïde hydrophile se traduit à égalité de viscosité par une augmentation de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ qui

va en croissant avec la teneur en alcool. Sous une autre forme, à égalité de viscosité les valeurs de h relatives à un temps t diminuent par addition de gélatine ou de gomme, ce qu'on peut rattacher à une diminution de l'affinité du milieu solvant pour le corps poreux (papier à filtrer) produite par la présence du colloïde ; cette diminution étant d'autant plus sensible que le milieu solvant est plus riche en alcool.

En résumé, bien qu'en apparence assez complexes, les résultats relatifs aux ascensions effectuées dans du papier à filtrer par des solutions de colloïdes hydrophiles additionnées d'alcool peuvent s'interpréter qualitativement par des considérations d'affinité relativement simples.

CHAPITRE VI

Ascension des matières colorantes en présence de colloïdes hydrophiles

Considérations théoriques

Lorsqu'on plonge, par sa partie inférieure, une bande de papier à filtrer dans la solution d'une matière colorante, on observe :

- 1° une ascension rapide du solvant à travers la bande ;
- 2° une ascension généralement plus lente de la matière colorante.

Le solvant pénètre dans la bande par suite d'une imbibition mettant en jeu des forces d'origine capillaire et entraîne ainsi, dans son mouvement ascendant, la substance dissoute dans le solvant ; cette substance se fixe par adsorption sur la matière constituant le corps poreux à travers lequel se produit l'ascension, sur la cellulose lorsque l'ascension s'effectue dans des bandes de papier à filtrer.

La méthode permet de suivre très facilement les modifications qu'éprouve cette adsorption lorsqu'on modifie les conditions expérimentales où elle se réalise, notamment par addition à la solution colorante de substances dissoutes étrangères. Si la matière colorante qui se trouve dans la solution à l'état de granules ou d'ions ne se fixe pas sur la matière du corps poreux, elle accompagnera le solvant dans le mouvement d'ascension produit par l'imbibition de ce solvant à travers le corps poreux. Si au contraire elle est adsorbée par la matière du corps poreux plus fortement que le solvant lui-même, sa pénétration à travers celui-ci se trouvera ralentie et cela d'autant plus qu'elle existe dans le solvant à l'état plus dilué, et que sa fixation par la matière du corps poreux est plus énergique.

La théorie rattachant les phénomènes d'ascension des ions colorés ou des granules colloïdaux à travers les corps poreux à l'adsorption de ces granules ou de ces ions sur la matière du corps poreux a été développée par A. Boutaric ⁽¹⁾.

Désignons respectivement par H et h les hauteurs atteintes par le liquide intermicellaire et par les granules colloïdaux ou les ions colorés au même instant t . On peut admettre à première approximation que le volume de solution entraîné par imbibition à travers le corps poreux est proportionnel à H . Dans ces conditions, le nombre des granules ou des ions colorés ainsi que la hauteur h couverte par ces granules ou ces ions est proportionnelle à H , en sorte que quel que soit l'instant où la lecture est faite, on aura sensiblement :

$$\frac{h}{H} = C^{\text{te}}$$

Effectivement, le quotient $\frac{h}{H}$ varie peu au cours de l'ascension.

On peut d'ailleurs, en représentant les valeurs de $\frac{h}{H}$ en fonction du temps et extrapolant le tracé sensiblement rectiligne ainsi obtenu jusqu'à des valeurs nulles du temps, en déduire les valeurs limites $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour $t = 0$. La théorie permet de prévoir simplement l'influence de la concentration c , lorsque le liquide intermicellaire atteint la hauteur H et les grains colorés la hauteur h , la masse de ces derniers ayant pénétré dans la bande peut en première approximation être regardée comme proportionnelle au produit Hc , en sorte que la concentration y de ces granules par unité de longueur ou de masse de la bande sera proportionnelle au quotient $\frac{Hc}{h}$. Désignons par a une certaine constante, on peut donc écrire :

$$y = a \frac{Hc}{h}$$

ou d'une manière plus précise :

$$y = a c \left(\frac{H}{h}\right)_0 \quad (1)$$

(1) A. BOUTARIC. C.-r., t. 198, 1934, p. 2247.

On a ainsi la concentration que possèdent les granules colorés sur la bande de papier à filtrer en contact avec la solution de concentration c . Les valeurs de y et de c doivent être reliées entre elles par une des formules utilisées pour représenter les isothermes d'adsorption.

a) Si le phénomène d'adsorption obéit à la formule de Freundlich, on aura :

$$y = Ac^p \quad (2)$$

A et p désignant deux constantes, on en déduit aisément :

$$a \cdot c \left(\frac{H}{h} \right)_0 = Ac^p$$

$$\left(\frac{h}{H} \right)_0 = \frac{a \cdot c^{(1-p)}}{A} = \frac{a}{A} c^{(1-p)}$$

ou $\left(\frac{h}{H} \right)_0 = Kc^n \quad (3)$

en portant en abscisses $\log c$ et en ordonnées les valeurs correspondantes de $\log \left(\frac{h}{H} \right)_0$, les points obtenus se disposent ainsi que le montrent les déterminations faites par A. Boutaric ⁽¹⁾ et M^{lle} Berthier ⁽²⁾ sur des droites dont le coefficient angulaire fait connaître la valeur de l'exposant p de la formule de Freundlich :

$$p = 1 - n$$

et l'ordonnée à l'origine, le coefficient A à une constante relative près.

b) Si l'adsorption est régie par la loi de Langmuir-Perrin on a :

$$y = \frac{bkc}{1 + kc} \quad (4)$$

où b est un coefficient proportionnel à la concentration en molécules actives de l'adsorbant et k un coefficient d'affinité entre les molécules actives de l'adsorbant et les molécules du corps soumis à l'adsorption.

⁽¹⁾ A. BOUTARIC. *Annales de la Soc. scientifique de Bruxelles*, t. 57, s¹e I, p. 39.

⁽²⁾ M^{lle} BERTHIER. Thèse, Lyon, 1938, p. 129.

Comparant la formule (1) et (4), on a :

$$a \cdot c \left(\frac{H}{h} \right)_0 = \frac{b k c}{1 + k c}$$

$$a \cdot \left(\frac{H}{h} \right)_0 = \frac{b k}{1 + k c}$$

c'est-à-dire :

$$\left(\frac{h}{H} \right)_0 = \frac{a (1 + k c)}{b k}$$

soit :

$$\left(\frac{h}{H} \right)_0 = B \left(\frac{1}{k} + c \right) \quad (5)$$

$\left(\frac{h}{H} \right)_0$ doit varier linéairement en fonction de la concentration c et le rapport entre le coefficient angulaire de la droite ainsi tracée et son ordonnée à l'origine est proportionnel au coefficient k mesurant l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé.

Dans le cas du bleu de méthylène, M^{lle} Berthier a étudié l'influence qu'exerce un certain nombre de sels ainsi que diverses substances tensio-actives sur l'adsorption du bleu de méthylène par le papier à filtrer. Il nous a paru intéressant d'examiner par la même méthode l'influence qu'exerce sur cette fixation divers colloïdes hydrophiles tels que la gomme arabique, la gélatine, la caséine, l'amidon.

*Action de la gomme arabique
sur l'adsorption du bleu de méthylène
par le papier à filtrer*

En mélangeant à volumes égaux une solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre à des solutions de gomme arabique de concentrations variables $2s$, on obtient des solutions mixtes dans lesquelles le bleu de méthylène existe sous la concentration 0 g, 5 par litre et la gomme arabique sous la concentration variable s . Ayant relevé au bout de 15, 30, 45 minutes, 1 heure, 1 h. 1/2 les hauteurs H atteintes par la solution de gomme et les hauteurs h atteintes par le bleu de méthylène, on a calculé les valeurs du quotient $\frac{h}{H}$ rela-

tives à ces diverses lectures et représenté les valeurs de $\frac{h}{H}$ en fonction de t de manière à déterminer la valeur à l'origine $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

En fait pour la plupart des solutions, sauf pour la plus concentrée en gomme, les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ relatives aux diverses lectures diffèrent peu entre elles, en sorte qu'on a pu prendre la moyenne. Dans le tableau XXXVI on a seulement mentionné les valeurs de h et de H relatives à 30 et 60 minutes, ainsi que le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

TABLEAU XXXVI

Ascension du bleu de méthylène en présence de gomme ($\theta = 13^{\circ}3$).

s g. par litre	30 minutes		60 minutes		$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
	H	h	H	h	
0	11,8	1,6	17	2,2	0,131
1,93	10,5	2,2	15,3	3	0,201
4,83	9,8	2,4	14,1	3,2	0,240
19,40	7,2	2,4	10,2	3,3	0,330
24,17	6,6	2,2	9,6	3,3	0,350
32,20	6,1	2,3	8,9	3,1	0,360
48,30	4,6	2,8	6,6	2,7	0,400

Les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ vont en augmentant à mesure que croît la concentration en gomme. Il en résulte nettement que la présence de gomme diminue l'adsorption du bleu de méthylène par le papier.

Afin d'atténuer les variations du coefficient pH produites par la présence de gomme arabique, nous avons répété les mêmes déterminations en présence de mélanges tampons.

A 10 centimètres cubes de mélange-tampon de Mac-Ilvaine (phosphate disodique et acide citrique) on ajoutait 10 centimètres cubes d'une solution de gomme arabique de concentration variable 4s et 20 centimètres cubes d'une solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre, de manière à réaliser des mélanges dans lesquels la proportion de mélange-tampon demeurerait invariable. La gomme arabique était à la concentration s et le bleu de méthylène à la concentration de 0 g. 50 par litre. Une expérience analogue a été répétée avec un mélange-tampon acide (Mac Ilvaine $pH = 2,2$).

Dans le tableau XXXVII on a indiqué les diverses valeurs de

la concentration s en g. par litre, les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour les expériences faites sur les mélanges-tampons de pH égaux à 2,2 et 8.

TABLEAU XXXVII

Influence du coefficient pH ($\theta = 13^\circ 3$).

s g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	
	$pH = 8$	$pH = 2,2$
0	0,140	0,260
1,93	0,158	0,264
4,83	0,182	0,288
19,40	0,253	0,316
24,17	0,285	0,324
32,20	0,290	0,336
48,30	0,300	0,340

Dans tous les cas, on voit que le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ augmente avec la concentration en gomme arabique, ce qui indique que quel que soit le pH du milieu, la présence de gomme diminue l'adsorption du bleu de méthylène sur le papier.

Afin de préciser l'influence de la gomme arabique sur l'adsorption du bleu de méthylène par le papier, nous avons répété les expériences d'ascension sur des mélanges de concentration fixe en gomme arabique et de concentration variable c en bleu de méthylène. Les expériences ont eu lieu pour chaque dose de bleu de méthylène en l'absence et en présence de gomme. Le tableau XXXVIII donne pour les diverses concentrations c en bleu de méthylène les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour les solutions aqueuses (A) et pour trois solutions de gomme arabique de concentration dans le mélange $s = 2,5$ g. par litre (B), $s = 5$ g. par litre (C), $s = 19,4$ g. par litre (D).

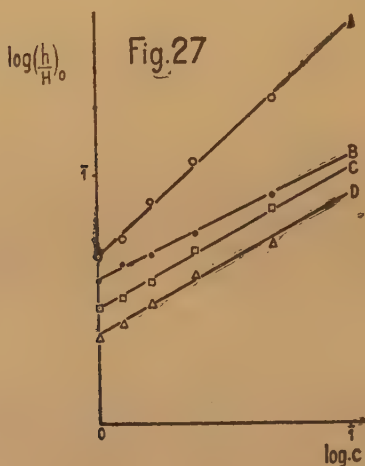
TABLEAU XXXVIII

Influence de la concentration en gomme arabique ($\theta = 13^\circ$).

c g par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$			
	A	B	C	D
0,2	0,050	0,125	0,142	0,188
0,4	0,089	0,206	0,213	0,255
0,6	0,132	0,216	0,266	0,333
0,8	0,180	0,234	0,308	0,390
1,0	0,214	0,272	0,349	0,450

Si on représente $\log \left(\frac{h}{H} \right)_0$ en fonction de $\log c$, les points obtenus se placent sur des droites (fig. 27) en désignant par $\log \alpha$ l'ordonnée à l'origine et par n le coefficient angulaire, on obtient pour les différents mélanges :

	A (eau)	B	C	D
n	0,89	0,56	0,49	0,39
$\log \alpha$	1,329	1,418	1,545	1,640



De ces données, il résulte que l'exposant p de la formule de Freundlich et le coefficient A (à une constante relative près) ont pour valeur :

	A (eau)	B	C	D
p	0,11	0,44	0,51	0,61
A	4,56	3,83	3,59	2,30

Le grand accroissement de l'exposant p de la formule de Freundlich que détermine l'addition de gomme, montre que le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène est beaucoup moins caractérisé en présence de gomme que dans les solutions aqueuses ordinaires. Quelle que soit la valeur du coefficient pH sous laquelle on opère, la présence de gomme entraîne une diminution dans l'adsorption du bleu de méthylène. En réalité, les phénomènes d'adsorption qui se produisent ainsi sur le papier à filtrer sont complexes puisqu'ils

portent sur une phase liquide qui en dehors du solvant et des sels destinés à assurer la constante du pH renferme à la fois de la gomme et du bleu de méthylène. Si l'on songe que la gomme arabique est comme la cellulose un hydrate de carbone, il est assez naturel de penser que la gomme arabique doit se fixer énergiquement sur la cellulose. Dans ces conditions, si on se reporte aux recherches exécutées par R. Amiot ⁽¹⁾ sur l'adsorption des mélanges, on conçoit que la présence de gomme arabique puisse entraîner une diminution de l'adsorption du bleu de méthylène.

*Action de la gélatine sur l'ascension du bleu de méthylène
dans le papier à filtrer*

En mélangeant à volumes égaux des solutions de gélatine iso-électrique de concentration variable $2s$ et une solution déterminée de bleu de méthylène à 1 g. par litre, on obtient des solutions mixtes dans lesquelles le bleu de méthylène existe sous une concentration constante de 0 g. 5 par litre et la gélatine sous des concentrations croissantes s en g. par litre. Le tableau XXXIX donne pour diverses valeurs de s les valeurs correspondantes de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

TABLEAU XXXIX

Influence de la gélatine sur l'ascension du bleu de méthylène ($\theta = 12^{\circ}5$).

s g. p. litre	0	0,5	1	1,25	1,50	1,75	2
$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	0,120	0,111	0,095	0,080	0,080	0,076	0,073

Nous n'avons pu mettre en jeu que de faibles concentrations en gélatine, les concentrations plus fortes donnant une floculation du mélange.

Lorsque s croît, le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue, ce qui semble indiquer que la présence de gélatine favorise l'adsorption du bleu de méthylène par le papier.

⁽¹⁾ R. AMIOT. Thèse, Lyon, 1939, p. 88.

Afin d'étudier l'influence du coefficient pH nous avons répété les mêmes expériences en présence de mélanges-tampons de Mac Ilvaine de pH égaux à 2,2 et 8. A 10 cm³ de mélange-tampon, on ajoutait 10 cm³ de gélatine de concentration variable 4s et 20 cm³ de solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre. Le tableau XL donne pour les différentes concentrations s en g. par litre de gélatine dans le mélange les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ correspondant aux mesures faites avec les mélanges-tampons de 2,2 et 8. Le bleu de méthylène étant sous la concentration 0 g. 5 par litre.

TABLEAU XL

Influence du quotient pH ($\theta = 10^3$).

s g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	
	$pH = 8$	$pH = 2,2$
0	0,150	0,243
0,5	0,145	0,235
1,0	0,141	0,230
1,25	0,134	0,228
1,70	0,121	0,220
1,75	0,115	0,180
2,00	0,097	0,140

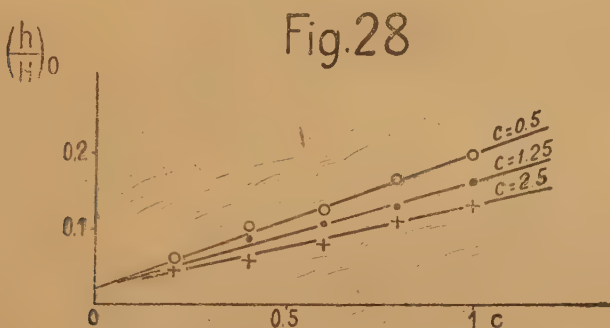
Le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue lorsque la concentration en gélatine augmente quel que soit le mélange-tampon utilisé. La gélatine favorise l'adsorption du bleu de méthylène.

Dans d'autres séries de mesures nous avons laissé la concentration en gélatine fixe et fait varier la concentration en bleu de méthylène. Les expériences ont été faites pour chaque dose de bleu de méthylène en l'absence et en présence de gélatine. Le tableau XLI donne, pour les diverses concentrations c de bleu de méthylène dans les mélanges, les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour les solutions aqueuses (A) et pour les solutions renfermant respectivement dans les mélanges les quantités de gélatine de : B = 0 g. 5 par litre ; C = 1 g. 25 par litre ; D = 2 g. par litre.

TABEAU XLI

Influence de la concentration en gélatine ($\theta = 9^{\circ}8$).

g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$			
	A	B	C	D
0,200	0,055	0,054	0,052	0,050
0,400	0,120	0,090	0,074	0,072
0,500	0,140	0,110	0,085	0,080
0,625	0,160	0,148	0,110	0,095
0,750	0,175	0,163	0,144	0,129



Si on représente $\frac{h}{H}_0$ en fonction de c (fig. 28), les points obtenus se placent sur des droites de coefficient angulaire B et d'ordonnée à l'origine $\frac{B}{k}$, ayant pour les divers mélanges étudiés les valeurs suivantes :

	B	C	D
B	0,19	0,15	0,14
B/k	0,047	0,040	0,036

De ces données, on tire la valeur du coefficient k mesurant l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé.

	B	C	D
k	3,9	3,8	3,9

Le coefficient k est sensiblement constant et l'influence de la gélatine sur l'affinité d'adsorption du bleu de méthylène par le papier est à peu près nulle.

la caséine
plon du bleu de méthylène dans le papier à filtrer

Les solutions de caséine ont été obtenues en dissolvant à froid de la caséine codex pulvérisée. Nous avons mélangé à volumes égaux des solutions de concentrations croissantes $2s$ en caséine de manière à obtenir des solutions dans lesquelles le bleu de méthylène est à la concentration constante $0\text{ g. }5$ par litre et la caséine à la concentration croissante s en g. par litre. Le tableau XLII donne, pour les différents mélanges étudiés, les hauteurs H et h atteintes par le liquide intermicellaire et la matière colorante au bout d'une heure ainsi que le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

TABLEAU XLII

Ascension du bleu de méthylène en présence de caséine ($\theta = 16^\circ$).

s g. par litre	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
0	18,3	2,0	0,115
0,25	18,1	1,3	0,075
0,50	17,8	1,1	0,060
0,75	17,4	0,6	0,032
1,00	16,1	1,2	0,066
1,50	15,8	1,5	0,093
2,00	15,0	1,7	0,115
5,00	14,7	1,9	0,130
7,50	13,1	2,0	0,148
10,00	12,7	2,1	0,150

Le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue lorsque s croît, passe par un minimum puis augmente ensuite. Le minimum de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ correspond à une floculation partielle dans les cuves.

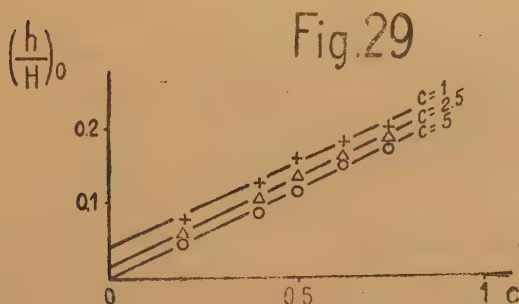
Afin d'étudier l'influence possible du coefficient pH nous avons répété les mêmes mesures en présence de deux mélanges-tampons de Mac-Irvine, l'un basique $pH = 8$ et l'autre acide $pH = 2,2$.

Le tableau XLIII donne les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ correspondant aux concentrations s de caséine pour les deux mélanges-tampons de $pH\ 2,2$ et 8 .

TABLEAU XLIII

Influence du coefficient pH ($\theta = 15^{\circ}7$).

g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	
	pH = 8	pH = 2,2
0	0,160	0,230
0,25	0,158	0,210
0,50	0,140	0,201
1,00	0,133	0,195
2,50	0,175	0,181
5,00	0,200	0,172
7,50	0,206	
10,00	0,215	



En milieu acide, le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue constamment à mesure que croît la concentration en caséine ; les expériences n'ont pu être poussées au delà de la concentration 5 g. par litre, car pour des concentrations supérieures, il se produit une précipitation totale de la caséine et du bleu de méthylène. Au contraire, en milieu basique, on continue d'observer le minimum signalé pour les mélanges ne renfermant pas de mélanges-tampons.

Dans d'autres séries d'expériences, nous avons fait varier la concentration en bleu de méthylène et maintenu la concentration en caséine constante. Nous n'avons pu mettre en jeu des concentrations de bleu de méthylène supérieures à 0 g. 75 par litre, valeur à partir de laquelle on obtenait une floculation totale du mélange.

Le tableau XLIV donne, pour les diverses concentrations c de bleu de méthylène en g. par litre dans les mélanges, les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour les solutions aqueuses sans caséine (A) et pour les solutions contenant respectivement dans les mélanges des quantités de caséine égales à B = 1 g. par litre ; C = 2 g. 5 par litre ; D = 5 g. par litre.

TABLEAU XLIV

Influence de la concentration en caséine ($\theta = 15^{\circ}5$).

c g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$			
	A	B	C	D
0,200	0,080	0,080	0,065	0,047
0,400	0,134	0,121	0,109	0,090
0,500	0,164	0,152	0,135	0,125
0,625	0,183	0,175	0,168	0,163
0,750	0,220	0,201	0,178	0,181

Si on représente $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ en fonction de c (fig. 29), les points représentatifs se placent sur des droites de coefficient angulaire B et d'ordonnée à l'origine $\frac{B}{k}$, ayant les valeurs suivantes :

	B	C	D
B	0,21	0,22	0,25
B / k	0,030	0,015	0,020

ce qui donne pour les valeurs du coefficient k

	B	C	D
k	7	8	12,5

Comme en présence de gélatine l'adsorption du bleu de méthylène est régie par la loi de Langmuir-Perrin. Le coefficient k mesurant l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé augmente lorsqu'on fait croître la concentration en caséine, ce qui indique que la caséine favorise l'adsorption du bleu de méthylène par le papier.

Ces expériences, tout en fournissant des résultats s'accordant avec celles de la gélatine, sont plus intéressantes, car elles ont pu être faites pour des concentrations en caséine beaucoup plus fortes qu'avec la gélatine.

*Action de l'amidon
sur l'adsorption du bleu de méthylène dans le papier à filtrer*

Les solutions d'amidon préparées en dissolvant à chaud (bain-marie à 80°) de l'amidon soluble étaient ensuite centrifugées une minute à 6.000 tours par minute de manière à éliminer les plus grosses particules. La concentration de ces solutions était déduite des pesées après évaporation jusqu'à poids constant d'un essai de 10 cc.

Dans une première série de mesures, nous avons opéré sur des mélanges ayant une teneur en bleu de méthylène constante, 0 g. 5 par litre et des teneurs croissantes s en amidon. Le tableau XLV donne les hauteurs d'ascension H du liquide intermicellaire, h de la matière colorante atteintes au bout d'une heure, ainsi que le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ correspondant aux différentes concentrations s en amidon.

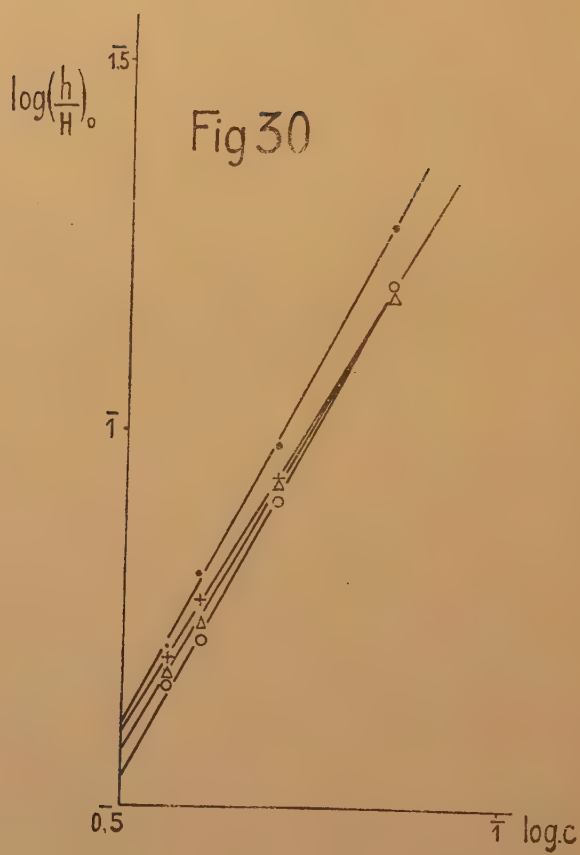
TABLEAU XLV

Ascension de solutions d'amidon en présence de bleu de méthylène ($\theta = 13^{\circ}3$).

s g. par litre	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
0	18,5	2,0	0,115
0,5	18,5	2,1	0,125
1,0	18,2	2,3	0,136
2,5	18	2,4	0,145
5,0	17,7	2,4	0,153
7,5	16,7	2,5	0,161
10,0	16,5	2,6	0,173

Le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ augmente lorsque la concentration en amidon augmente. La présence d'amidon diminue l'adsorption du bleu de méthylène par le papier.

Dans une autre série d'expériences, nous avons laissé la concentration s en amidon constante et fait varier la concentration c en bleu de méthylène. Le tableau XLVI donne les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour des solutions aqueuses sans amidon (A) et pour des solutions



ayant des teneurs en amidon respectivement égales à B = 5 g. par litre ; C = 10 g. par litre ; D = 30 g. par litre dans le mélange.

TABLEAU XLVI

Influence de la concentration en amidon ($\theta = 13^\circ$).

c g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$			
	A (eau)	B	C	D
0,200	0,066	0,066	0,066	0,065
0,400	0,120	0,108	0,116	0,123
0,500	0,133	0,122	0,146	0,159
0,625	0,154	0,159	0,181	0,190
0,750	0,190	0,213	0,213	0,218

Si on représente $\log \left(\frac{h}{H}\right)_0$ en fonction de $\log c$ (fig. 30), les points obtenus se placent sensiblement sur des droites de coefficient angulaire n et d'ordonnée à l'origine $\log \alpha$ ayant pour valeurs :

	A (eau)	B	C	D
n	0,89	0,89	0,88	0,87
$\log \alpha$	1,37	1,40	1,42	1,43

d'où l'on tire les valeurs de l'exposant p de la formule de Freundlich et du coefficient A.

	A (eau)	B	C	D
p	0,11	0,11	0,12	0,13
A	4,46	4,26	4,20	3,95

Comme en présence de gomme arabique, l'adsorption obéit à la loi de Freundlich. Le faible accroissement de l'exposant p semble indiquer que l'action de l'amidon est beaucoup moins importante que celle de la gomme.

CHAPITRE VII

Ascension des mélanges de solutions colloïdales

Afin d'obtenir quelques éclaircissements sur le mécanisme de l'action qu'exerce les colloïdes hydrophiles tels que la gomme arabique, la gélatine ou la caséine sur l'ascension du bleu de méthylène dans le papier à filtrer, il nous a paru intéressant d'envisager l'action qu'exerce sur l'ascension du bleu de méthylène divers colloïdes suspensoïdes comme la gomme-gutte ou le sulfure d'arsenic et même d'exécuter quelques expériences sur l'ascension de mélanges de solutions colloïdales suspensoïdes comme celles de sulfure d'arsenic et d'hydrate ferrique.

1° Gomme-gutte et bleu de méthylène

En diluant dans l'eau des solutions alcooliques de gomme-gutte on obtient une solution colloïdale de gomme-gutte dont les granules sont électrisés négativement et par suite ne se fixent pas sur la cellulose qui, au contact de l'eau, présente elle-même une électrisation négative. Nous avons répété sur ces solutions des expériences analogues à celles exécutées avec les solutions de gomme arabique et de gélatine. En mélangeant à volumes égaux une solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre avec une suspension de gomme-gutte de concentration 2s on obtient des solutions de concentration constante en bleu de méthylène (0 g. 5 par litre) et de teneur croissante s en g. par litre en gomme-gutte. Le tableau XLVII donne les valeurs des hauteurs H et des hauteurs h atteintes au bout de

30 minutes et 1 heure par le solvant et la matière colorante ainsi que les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ correspondantes.

TABLEAU XLVII

Ascension de sols de gomme gutte en présence de bleu de méthylène ($\theta = 4^\circ$).

s g. par litre	30 minutes		60 minutes		$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
	H	h	H	h	
0	10,1	1,5	14,5	2,0	0,148
0,250	9,5	1,4	13,6	1,9	0,138
0,625	9,4	1,3	13,5	1,9	1,135
1,250	9,3	1,2	13,4	1,7	0,127
1,875	8,1	1,0	11,3	1,5	0,124
2,000	7,9	0,9	11,1	1,4	0,112
2,500	7,6	0,8	10,1	1,2	0,105

Comme en présence de gélatine et de caséine, on constate que le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ va en diminuant à mesure que croît la concentration en gomme-gutte, ce qui traduit un accroissement de l'adsorption du bleu de méthylène en présence de gomme-gutte.

Nous avons repris des expériences analogues en mélangeant à volumes égaux une suspension de gomme-gutte à 3 g. 75 par litre et des solutions de bleu de méthylène de concentration croissante. La teneur du mélange en gomme-gutte à une valeur constante égale à 1 g. 875 par litre. Les expériences comparatives ont été faites sur des solutions aqueuses de bleu de méthylène. Les granules de bleu de méthylène et de gomme-gutte ayant des signes électriques différents, le mélange des deux solutions donnent des zones de floculation pour des concentrations de bleu de méthylène comprises entre deux limites α et β : le mélange ne fournissant une solution stable que 1° pour des solutions où la concentration du bleu de méthylène varie entre 0 et α ; 2° pour des solutions où la concentration du bleu de méthylène est supérieure à β . Pour les premiers mélanges, on observe nettement l'ascension de la gomme-gutte jusqu'à la hauteur H qui dans toutes les expériences représente l'ascension du solvant ; dans les seconds mélanges, on n'observe aucune ascension de la gomme-gutte, les hauteurs comprises entre h et H n'en présentant aucune trace visible à l'œil, et le papier paraissant imbibé uniquement d'eau. Ce résultat s'explique assez aisément étant donné que sous les concentrations relativement

fortes de bleu de méthylène, les granules de gomme-gutte ont dû tous fixer le bleu de méthylène en quantité suffisante pour que le charge s'inverse, ce qui arrête leur ascension à travers le papier à filtrer.

Le tableau XLVIII résume les résultats des mesures faites sur des solutions mixtes renfermant à la fois le bleu de méthylène et la gomme-gutte (A), sur les solutions ne renfermant que le bleu de méthylène (B). Pour les diverses concentrations c en bleu de méthylène, il donne :

1^o pour les mélanges A, les hauteurs H atteintes au bout d'une heure par l'eau, les hauteurs h atteintes par le complexe gomme-gutte bleu de méthylène ainsi que les rapports $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

2^o pour les mélanges B, les hauteurs H atteintes au bout d'une heure par l'eau, h_1 atteintes par le bleu de méthylène et les rapports $\left(\frac{h_1}{H}\right)_0$.

Dans le tableau XLVIII, les premières lectures se rapportent aux concentrations de bleu de méthylène de la région 0 α et la dernière à la région des concentrations de bleu de méthylène supérieures à β . La ligne de points sépare les deux groupes de lectures.

TABLEAU XLVIII

Influence de la gomme gutte sur l'ascension du bleu de méthylène.

c g. par litre	A			B		
	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	H	h_1	$\left(\frac{h_1}{H}\right)_0$
0,0100	13,1	0,20	0,015	14,2	0,2	0,014
0,0125	13	0,30	0,020	14,2	0,2	0,014
0,0165	12,7	0,35	0,025	14,3	0,3	0,014
.....						
0,500	13,2	1,60	0,113	14,4	1,7	0,113

Pour les concentrations en bleu de méthylène inférieures à α , la présence de gomme-gutte se traduit par un léger accroissement du quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, indiquant une légère diminution de l'adsorption du bleu de méthylène par le papier, diminution qui peut résulter d'un affaiblissement de la charge positive du bleu de méthylène par fixation de la gomme-gutte. Pour la seule concentration en bleu

de méthylène supérieure à β , sous laquelle l'expérience a pu être exécutée, les quotients $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ et $\left(\frac{h_1}{H}\right)_0$ ne présentent que des écarts absolument insignifiants et on ne peut tirer aucune conclusion du résultat obtenu dans cette mesure.

2° Sulfure d'arsenic et bleu de méthylène

Les solutions colloïdales de sulfure d'arsenic renferment des granules électro-négatifs comme ceux de gomme-gutte. Il était intéressant de vérifier si on retrouverait avec le sulfure d'arsenic les résultats obtenus pour la gomme-gutte. En mélangeant à volumes égaux une solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre avec des sols de sulfure d'arsenic de concentration croissante s on réalise des mélanges de teneur variable s en g. par litre en sulfure d'arsenic et de teneur constante : 0 g. 5 en bleu de méthylène.

TABLEAU XLIX

Ascension de sol de S^3As^2 en présence de bleu de méthylène ($\theta = 4^{\circ}5$).

g. par litre	30 minutes		60 minutes		$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
	H	h	H	h	
0	11,1	1,3	15,9	1,9	0,120
1,185	10,4	1,1	14,9	1,8	0,118
2,375	9,5	0,9	13,9	1,5	0,107
4,250	8,8	0,6	12,9	1,2	0,100

Comme pour la gomme-gutte, le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue lorsque croît la concentration en sulfure d'arsenic.

Dans d'autres séries d'expériences nous avons opéré sur des teneurs en sulfure d'arsenic constantes en faisant varier la concentration du bleu de méthylène. Ici encore les granules de sulfure d'arsenic et de bleu de méthylène ayant des signes électriques différents, on observe une zone de floculation qui, pour une concentration déterminée en sulfure d'arsenic, se produit pour des concentrations de bleu de méthylène comprise, entre deux limites α et β . Dans chacune des séries de mesures relatives à une certaine concentration s en sulfure d'arsenic, dans les mélanges, les concentrations c

en bleu de méthylène comprises entre 0 et α d'une part et supérieures à β d'autre part ont été séparées par une ligne de points.

Le tableau L donne :

1° pour les mélanges A (bleu de méthylène à la concentration croissante c et sulfure d'arsenic à la concentration fixe constante s): les hauteurs atteintes au bout d'une heure par l'eau H , par le sulfure d'arsenic h_1 , par le bleu de méthylène h et le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

2° pour les mélanges B (bleu de méthylène et eau), la hauteur h atteinte au bout d'une heure par le bleu de méthylène, et le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, H étant sensiblement la même pour les deux mélanges.

TABLEAU L

Influence de la concentration en $S^3 As^2$ ($\theta = 5^\circ$).

		A				B	
c g. p. litre		H	h_1	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
$s = 1,185$							
g. p. litre	0,10	13,7	13,7	0,15	0,010	0,5	0,069
	0,25	14,0	0,5	0,60	0,042	1,1	0,075
	0,30	14,2	0,7	1,00	0,075	1,3	0,081
	0,40	14,6	0,9	1,35	0,098	1,6	0,105
	0,50	14,8	1,1	1,80	0,118	1,9	0,120
	0,0125	12,8	11,1	11,1	0,855	0,4	0,028
$s = 2,375$							
g. p. litre	0,125	12,8	0,5	0,5	0,035	0,8	0,060
	0,250	13,0	0,5	0,5	0,040	1,0	0,066
	0,300	13,1	0,6	0,7	0,055	1,2	0,082
	0,400	14,3	0,7	0,9	0,075	1,6	0,100
	0,500	15,5	0,9	1,8	0,115	1,9	0,120
$s = 9,5$							
g. p. litre	0,0125	14,6	12,8	12,8	0,876	0,4	0,028
	0,500	12,9	0,7	1,2	0,091	1,9	0,120

Pour les solutions mixtes dans lesquelles la concentration en bleu de méthylène est inférieure à α , le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ est supérieur à celui qui correspond aux solutions ne renfermant que le bleu de méthylène, d'où il résulte que la présence de sulfure d'arsenic diminue l'adsorption du bleu de méthylène, en même temps la région atteinte par les granules de $S^3 As^2$ prend une teinte verdâtre indiquant que le granule de sulfure d'arsenic a fixé du bleu de

méthylène. Tous ces résultats s'expliquent aisément : la fixation des granules de $S^3 As^2$ sur les granules de bleu de méthylène diminue la charge positive de ces granules ainsi que leur adsorption sur le papier. La fixation du bleu de méthylène sur les granules de sulfure d'arsenic diminue la charge négative de ces granules ainsi que leur hauteur d'ascension dans le papier et augmente leur pouvoir de fixation sur le papier.

Pour des concentrations en bleu de méthylène supérieures à la limite β , le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ est toujours inférieur à celui qui correspond aux solutions ne renfermant que le bleu de méthylène et cette différence augmente de plus en plus lorsque croît la concentration en sulfure d'arsenic. L'influence exercée par le bleu de méthylène sur le sulfure d'arsenic devient de plus en plus manifeste. Les granules de sulfure d'arsenic sont devenus positifs, aussi se fixent-ils énergiquement sur le papier et comme ils sont très gros, l'ascension à travers le papier devient très faible comme le montrent les valeurs de h_1 mentionnées dans le tableau L.

3° Sulfure d'arsenic et hydrate ferrique

Les sols habituels d'hydrate ferrique étant à granules positifs, tandis que les sols de sulfure d'arsenic sont à granules négatifs, les mélanges des deux sols se rapportent à des sols ayant des granules de signes contraires. Pour des concentrations données en sulfure d'arsenic, on observera une floculation avec des concentrations en hydrate ferrique dans le mélange comprises entre deux limites α et β . En réalité, la concentration de notre sol en hydrate ferrique étant insuffisante pour atteindre la limite β , on a opéré sur des mélanges pour lesquels la concentration en hydrate ferrique était inférieure à α . L'hydrate ferrique était obtenu par hydrolyse à chaud d'une solution étendue de chlorure ferrique ; il était ensuite dialysé cinq jours, afin d'éliminer l'excès de sel et l'acide chlorhydrique produit par la réaction.

A un certain volume du sol de sulfure d'arsenic, on ajoutait un égal volume d'un sol d'hydrate ferrique pris sous des concentrations différentes. Les expériences ont été faites avec des sols de sulfure d'arsenic de différentes concentrations. Dans le tableau LI, la

première colonne donne les concentrations c en g. par litre en hydrate ferrique dans les mélanges ; les autres colonnes donnent les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ pour des sols de sulfure d'arsenic de concentration respectivement égale à : A = 0 g. 925 par litre ; B = 1 g. 85 par litre ; C = 9 g. par litre dans le mélange.

TABEAU LI

Influence de la concentration en hydrate ferrique ($\theta = 90^\circ$).

c g. par litre	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$		
	A	B	C
0	0,849	0,836	0,822
0,04	0,825	0,818	0,810
0,08	0,812	0,803	0,768
0,10	0,793	0,785	0,741
0,16	0,780	0,765	0,715

Dans tous les cas, on voit que la présence d'hydrate ferrique entraîne une diminution de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ ce qui peut s'interpréter par la fixation des granules d'hydrate ferrique sur les granules de S^3As^2 , se traduisant par une diminution de la charge électrique de ces granules d'où résulte un accroissement de leur adsorption sur la cellulose.

4° Conclusion.

L'interprétation des résultats expérimentaux mentionnés dans ce chapitre paraît confirmer les résultats rapportés dans le chapitre VI. Lorsqu'on étudie l'ascension à travers le papier à filtrer d'un mélange d'une solution de bleu de méthylène et d'une solution d'un colloïde hydrophile, comme la gomme arabique ou l'amidon, les deux constituants du mélange paraissent s'adsorber chacun pour son compte sur la cellulose ; tous se passe comme si on envisageait l'adsorption, sur un même support, de deux constituants n'exerçant aucune action l'un sur l'autre, la présence d'un colloïde hydrophile susceptible de se fixer énergiquement sur la cellulose entraînant une diminution de l'adsorption en bleu de méthylène d'autant plus forte que le colloïde a plus d'affinité pour le papier.

Lorsque le bleu de méthylène, dont les granules sont électrisés positivement, est associé à des colloïdes suspensoïdes comme la gomme-gutte ou le sulfure d'arsenic, dont les granules ont un signe électrique négatif, les granules de signes électriques opposés qui se trouvent en présence réagissent mutuellement les uns sur les autres ; cette réaction pouvant se traduire comme dans le cas de la caséine et de la gélatine par une floculation de l'ensemble. Pour des rapports de concentrations tels que cette floculation ne se produise pas, la fixation réciproque des deux types de colloïdes en présence se traduit par une diminution de la charge électrique moyenne des deux colloïdes en sorte que le colloïde électrisé positivement se fixe moins fortement en présence de colloïde négatif, alors que la fixation du colloïde négatif est accrue par la présence du colloïde positif. Les résultats ainsi constatés lors de solutions de bleu de méthylène additionnées de sols de gomme-gutte ou de sulfure d'arsenic se vérifient dans l'ascension des mélanges des sols d'hydrate ferrique et de sulfure d'arsenic.

CHAPITRE VIII

Ascension des solutions de bleu d'amidon

Le bleu d'amidon a été obtenu en mélangeant une solution d'amidon soluble avec une solution aqueuse d'iode en présence d'iodure de potassium. Quand on plonge une bande de papier à filtrer dans une solution de bleu d'amidon, on observe :

- 1° l'ascension du liquide intermicellaire ;
- 2° l'ascension du bleu d'amidon.

Nous avons étudié l'influence qu'exerce sur le phénomène une variation de la concentration de l'amidon, de l'iode et de l'iodure de potassium.

Influence de la concentration de l'amidon

Ayant préparé une solution d'iode ioduré renfermant pour 100 cc. 2 g. d'iodure de potassium et 0,036 g. d'iode, nous l'avons dilué à volumes égaux avec une solution d'amidon soluble de concentration variable $2a$, le mélange renfermant des concentrations constantes en I et en IK et une concentration variable en amidon a . Le tableau LII donne les hauteurs H et h atteintes au bout d'une heure par le liquide intermicellaire et le bleu d'amidon ainsi que les quotients $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

TABLEAU LII

Influence de la concentration en amidon ($\theta = 8^\circ$).

c g. par litre	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
0	17,3	4,4	0,258
0,33	17	8,2	0,474
0,66	16,2	9,4	0,582
1	15,7	10,1	0,643

En l'absence d'amidon, l'ascension de l'iode dissous dans IK détermine une coloration bleue du papier, due à l'action de l'iode sur la cellulose. A mesure que croît la teneur en amidon le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ va en augmentant. Cet accroissement peut s'interpréter par le fait qu'un accroissement de la concentration en amidon entraîne un accroissement de la concentration en iodure d'amidon, et, par suite, un accroissement de la hauteur h colorée dans la bande de papier.

Influence de la concentration de l'iode

Dans une solution de IK à 2 g. pour 100 cm³ nous avons dissout des concentrations d'iode 2 c et mélangé à volumes égaux la solution ainsi réalisée avec une solution d'amidon soluble de concentration 2 a . Dans le mélange, l'iode avait la concentration variable c et l'amidon la concentration a ; les expériences ont été faites pour trois valeurs différentes de a ; les résultats des mesures sont résumés dans le tableau LIII.

TABLEAU LIII

Influence de la concentration en iode ($\theta = 8^\circ$).

c g. p. litre	$a = 2 \text{ g. p. litre}$			$a = 5 \text{ g. p. litre}$			$a = 10 \text{ g. p. litre}$		
	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
0	15,5			15			13,8		
0,045	16,1	5,1	0,329	15,1	6,5	0,422	14,1	6,6	0,440
0,090	16,4	6,4	0,390	15,4	8,2	0,546	14,2	9,6	0,649
0,225	16,6	6,6	0,397	15,9	10,2	0,626	14,6	11,1	0,718
0,450	16,9	7	0,414	16,2	11	0,648	14,7	11,7	0,774

Les résultats consignés dans le tableau LIII confirment que, pour une même concentration en iode et en iodure de potassium,

le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_n$ croît avec la teneur a en amidon. Ils montrent également qu'à égalité de concentration en amidon, le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_n$ augmente avec la teneur en iode. L'augmentation du quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ par accroissement de la concentration en amidon en présence de concentrations invariables de I et de IK aussi bien que par accroissement de la teneur en l'iode en présence de concentrations invariables d'amidon et de IK peut s'interpréter par l'accroissement de la concentration en iodure d'amidon qui se produit dans l'un et l'autre de ces deux cas. L'iodure d'amidon peut être regardé comme un complexe d'adsorption entre l'amidon et l'iode, complexe dont la concentration augmente lors qu'on fait croître la concentration de l'amidon pour une concentration invariable d'iode aussi bien que lorsqu'on fait croître la concentration d'iode pour une concentration invariable en amidon.

Influence de la concentration en iodure de potassium

Les expériences précédentes se rapportent à des concentrations de IK dans les mélanges égales à 1 g. pour 100 cm³. Nous les avons reprises pour des concentrations différentes en IK, l'iode étant dissous dans la solution de IK. Nous avons opéré sous des concentrations de IK, dans le mélange, respectivement égales à 0 g. par litre ; 5 g. par litre ; 10 g. par litre ; 50 g. par litre.

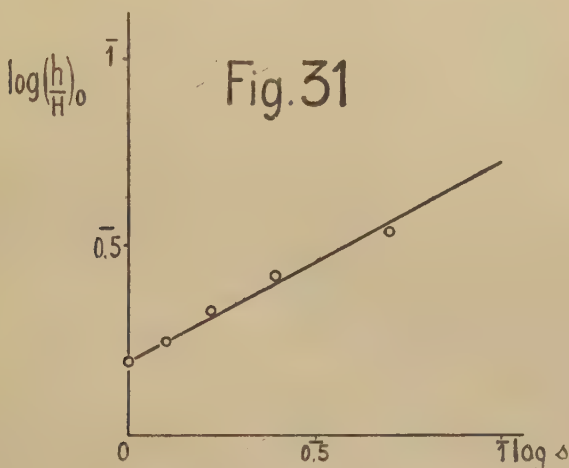
Le tableau LIV donne les valeurs de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ relatives aux diverses concentrations en iode c pour différentes concentrations s en IK.

TABLEAU LIV

Influence de la concentration en IK ($\theta = 8.3$).

c	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$			
	$s = 0 \text{ g. p. l.}$	$s = 5 \text{ g. p. l.}$	$s = 10 \text{ g. p. l.}$	$s = 50 \text{ g. p. l.}$
0,045	0,624	0,422	0,412	0,409
0,090	0,636	0,546	0,508	0,469
0,225	0,783	0,626	0,618	0,551
0,450	0,853	0,682	0,648	0,574

Un accroissement de la concentration en IK entraîne, pour une concentration déterminée en iode, une diminution de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, c'est-à-dire une augmentation de l'adsorption de l'iodure d'amidon ; les variations les plus importantes s'observent entre 0 et 5 g. par litre. Cependant il convient de mentionner qu'en l'absence de IK la solution d'iodure d'amidon vire assez rapidement au brun jaune en même temps que se produit un dépôt d'aspect métallique. Pour



les concentrations comprises entre 5 et 50 g. par litre, la diminution de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ n'est pas très importante.

*Ascension d'un sol d'iodure d'amidon
sous diverses concentrations*

Ayant préparé un sol d'iodure d'amidon en mélangeant une solution de 100 cm³ de IK à 2 g. pour 100 cm³ renfermant 0 g. 036 d'iode à 100 cm³ d'amidon à 2 g. pour 100 cm³, nous avons dilué le sol ainsi préparé avec de l'eau distillée de manière à obtenir des concentrations décroissantes s en iodure d'amidon. On a désigné par 1 la concentration de la solution initiale. Le tableau LV donne les résultats des mesures.

TABLEAU LV

Ascension des sols d'iodure d'amidon ($\theta = 10^\circ$).

s	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
0	16,3		
0,2	16	4,5	0,281
0,4	16,1	6,2	0,381
0,6	16,1	7,5	0,468
0,8	15,5	8,6	0,553
1,0	15	9,3	0,620

Les valeurs $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ observées varient en fonction de la concentration s , suivant la loi prévue par le cas où l'adsorption obéit à la formule de Freundlich :

$$\left(\frac{h}{H}\right)_0 = K c_n$$

Si on représente $\log \left(\frac{h}{H}\right)_0$ en fonction de $\log s$ (fig. 31), les points obtenus se placent sensiblement sur une droite de coefficient angulaire $n = 0,47$ ce qui fournit pour l'exposant p de la formule de Freundlich :

$$p = 0,53.$$

Influence de l'alcool sur la fixation du iodure d'amidon

Afin de préciser l'influence possible de l'alcool sur l'adsorption du iodure d'amidon par la cellulose, nous avons fait des expériences d'ascension sur des solutions renfermant, pour le même volume, une quantité invariable d'iodure d'amidon et des quantités variables d'alcool. On a préparé un sol A_0 d'iodure d'amidon en mélangeant 100 cm³ de solution d'amidon à 1 g. pour 100 cm³ et 100 cm³ d'une solution renfermant 1 g. de IK et 0 g. 018 d'iode. A partir de A_0 on a réalisé divers mélanges de la manière suivante :

- A = 15 cm³ A_0 + 15 cm³ eau.
- B = 15 cm³ A_0 + 1 cm³ alcool + 14 cm³ eau.
- C = 15 cm³ A_0 + 3 cm³ alcool + 12 cm³ eau.
- D = 15 cm³ A_0 + 5 cm³ alcool + 10 cm³ eau.
- E = 15 cm³ A_0 + 7 cm³ alcool + 8 cm³ eau.

Le tableau LVI donne, pour les divers mélanges ainsi préparés, les valeurs de H et h au bout d'une heure, ainsi que le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$.

TABLEAU LVI

Influence de l'alcool sur un sol d'iodure d'amidon ($\theta = 8^{\circ}5$).

m	H	h	$\left(\frac{h}{H}\right)_0$
A	19,9	8,2	0,431
B	19,0	7,8	0,412
C	18,9	7,2	0,410
D	17,6	7	0,400
E	17,2	4,1	0,258

Un faible pourcentage d'alcool entraîne une légère diminution du quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, indiquant un léger accroissement du pouvoir adsorbant de la cellulose pour l'iodure d'amidon. Pour la dernière mesure faite pour une concentration en alcool égale à 7 cm^3 , $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ est nettement inférieur aux valeurs précédentes. Mais il convient de remarquer que le mélange n'est pas stable et flocule au bout de deux heures environ. Cette observation confirme que l'alcool diminue l'affinité de l'eau pour l'iodure d'amidon et on conçoit ainsi qu'au contact de la cellulose la présence d'alcool qui diminue l'affinité de l'iodure d'amidon pour le milieu solvant puisse entraîner un accroissement de l'affinité de cet iodure d'amidon pour la cellulose.

CHAPITRE IX

Résumé — Conclusions

Dans le présent travail nous avons étudié l'ascension à travers des bandes de papier à filtrer des solutions d'un certain nombre de colloïdes hydrophiles, puis les mélanges de telles solutions avec des hydrosols de synthèse ou des solutions de matières colorantes et enfin des mélanges de divers hydrosols de synthèse et de matières colorantes.

1° Dans l'ascension des liquides purs, les hauteurs h atteintes par les liquides sont reliées à l'instant t de la lecture par une relation de la forme :

$$\frac{t}{h^2} = \eta (A + Bh) \quad (1)$$

Les mesures permettent ainsi d'obtenir par une extrapolation simple la valeur initiale $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ que prendrait le quotient $\frac{t}{h^2}$ à l'origine des temps. C'est sur de telles valeurs, qui ont une signification précise, qu'on porté toutes les comparaisons et toutes les déductions développées dans ce travail. Il résulte, de la formule (1), que les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ doivent varier proportionnellement au coefficient de viscosité η , ce qui a été vérifié effectivement par un certain nombre d'auteurs dans le cas des solutions ordinaires.

Pour des solutions de gélatine isoélectrique dans l'eau ou dans des solutions tamponnées de divers pH , nous avons également constaté qu'en modifiant la viscosité des solutions par variation

de la concentration en gélatine, les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varient linéairement en fonction de la viscosité η des solutions étudiées. Mais les points représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η se disposent sur des droites différentes suivant le coefficient pH des solutions étudiées, en sorte qu'à égalité de coefficient de viscosité le phénomène d'ascension capillaire varie très notablement suivant la manière dont la viscosité a été atteinte.

D'autre part, l'addition à une solution de gélatine d'une quantité progressivement croissante d'une base et d'un acide forts qui en diminue la viscosité, entraîne un accroissement du quotient $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, c'est-à-dire un ralentissement de l'ascension, contrairement à ce qui s'observe lorsqu'on modifie la viscosité par variation de la concentration de la gélatine dans un même milieu solvant. Ces résultats dont l'interprétation est délicate pourraient tenir à une modification de la structure du papier sous l'action des acides ou des bases.

2° Les expériences effectuées sur des suspensions de bentonite ou des solutions de gomme arabique ont fourni des résultats généraux analogues à ceux qui ont été obtenus avec les solutions de gélatine. En particulier, les points représentant les variations de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de η pour des solutions de concentrations croissantes des diverses matières colloïdales envisagées se disposent sur des droites variant avec la nature du colloïde. D'autre part, pour une solution d'une matière colloïdale déterminée, le quotient $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ ne saurait être regardé comme une fonction de la seule viscosité η . Le phénomène apparaît comme plus complexe que celui relatif aux liquides purs.

3° Afin de rechercher si la théorie thermodynamique développée par Ch.-E. Guye, relativement à l'imbibition des liquides purs à travers les corps poreux, était susceptible d'être étendue à l'imbibition des solutions des colloïdes hydrophiles, nous avons étudié les mouvements d'ascension et de descente de telles solutions à travers des bandes de papier disposées verticalement ainsi que le mouve-

ment à travers les mêmes bandes maintenues horizontalement. Dans tous ces cas $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ varie linéairement en fonction de h pour de faibles valeurs de h . Pour l'ascension, les droites représentant $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ en fonction de h ont un coefficient angulaire positif tandis que au mouvement de descente correspondent des droites de coefficient angulaire négatif et que pour le déplacement horizontal, les droites ont des coefficients angulaires négatifs ou sensiblement nuls. Les mesures faites sur les solutions de gomme arabique et de gélatine isoélectrique ont fourni des résultats s'accordant d'une manière satisfaisante avec les déductions tirées de la théorie de Ch.-E. Guye. Elles ont permis de calculer le coefficient ϵ_0 relatif à l'énergie d'imbibition par unité de volume pour produire l'ascension du liquide à travers le papier et le coefficient A exprimant à égalité de viscosité et de vitesse l'énergie utilisée dans l'ascension par le frottement. Les résultats de ces mesures indiquent que le coefficient ϵ_0 va en diminuant à mesure que croît la concentration de la solution en colloïde hydrophile, tandis que le coefficient A croît en même temps que cette concentration. Ces résultats indiquent que, conformément à ce qu'on pouvait prévoir, la présence d'un colloïde hydrophile doué d'une grande affinité pour l'eau diminue l'affinité de l'eau pour le milieu poreux et augmente le travail de frottement mis en œuvre dans le passage à travers les pores.

4° Nous avons recherché l'influence qu'un déshydratant énergétique comme l'alcool peut exercer sur l'ascension des solutions de colloïdes hydrophiles à travers les corps poreux. A égalité de concentration en colloïde hydrophile, un accroissement de la teneur en alcool du milieu solvant entraîne un accroissement de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ ainsi que de la viscosité η et une diminution de la tension superficielle γ . Si on représente les valeurs de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ relatives à des solutions de concentrations croissantes en colloïdes additionnées ou non d'alcool, on constate que les points relatifs aux deux groupes de solutions se disposent sur deux droites différentes, celle relative aux solutions contenant de l'alcool se trouvant au-dessous de celle relative aux solutions non alcoolisées. Ce résultat montre, sur un nouvel exem-

ple, que le rapport $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ n'est pas uniquement fonction de la viscosité η , mais dépend également de la composition du milieu examiné. A égalité de viscosité, la présence d'alcool entraîne une diminution de $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$, c'est-à-dire un accroissement de la hauteur h observée pour une valeur donnée de t . L'action exercée par la présence d'alcool qui à égalité de viscosité augmente la hauteur d'ascension de la solution d'un colloïde hydrophile pourrait s'interpréter en admettant que la présence d'alcool diminue l'affinité du colloïde pour le milieu solvant et, par suite, réduit l'accroissement du rapport $\left(\frac{t}{h^2}\right)_0$ que détermine la présence du colloïde.

5° Dans l'ascension d'une solution colorante à travers un corps poreux tel que les bandes de papier à filtrer, le solvant pénètre à travers les bandes par suite d'un phénomène d'imbibition entraînant la matière colorante dissoute qui se fixe suivant un phénomène d'adsorption sur le support poreux. Lorsque l'ascension s'effectue à travers les bandes de papier à filtrer, à un certain instant t le solvant atteint une hauteur H et la matière colorante une hauteur inférieure h . En désignant par c la concentration de la solution étudiée, la concentration y des granules colorés par unité de longueur ou de masse de la bande est proportionnelle au quotient $\frac{Hc}{h}$ et de la forme :

$$y = a \frac{H}{h} c$$

On a ainsi la concentration y que possèdent les granules colorés sur la bande de papier à filtrer en contact avec la solution de concentration c . Les valeurs de y et de c doivent être reliées entre elles par une des formules utilisées pour représenter les isothermes d'adsorption, ce qui conduit à la relation :

$$\left(\frac{h}{H}\right)_0 = Kc \quad (1-p)$$

si l'adsorption obéit à la formule de Freundlich ;

$$\text{soit } \left(\frac{h}{H}\right)_0 = B \left(\frac{1}{k} + c\right)$$

si l'adsorption obéit à la formule de Langmuir-Perrin.

Nous avons examiner l'influence qu'exercent divers colloïdes (gomme arabique, gélatine, caséine et amidon) sur la fixation du bleu de méthylène par le papier à filtrer en utilisant pour cette étude les phénomènes d'ascension capillaire.

En mélangeant à volumes égaux une solution de bleu de méthylène à 1 g. par litre à des solutions de ces divers colloïdes de concentration croissante on obtient des mélanges ayant une teneur constante en bleu de méthylène et une concentration croissante en colloïde. Pour de tels mélanges, les mesures faites montrent que le quotient $\left(\frac{t}{H^2}\right)_0$ va en augmentant pour la gomme arabique et l'amidon, tandis qu'il diminue d'abord, passe par un minimum et croît ensuite en présence de gélatine ou de caséine, ce minimum correspondant à une floculation partielle du mélange. Des expériences analogues ont été répétées pour diverses concentrations en bleu de méthylène et une teneur constante en colloïde. On a comparé les phénomènes d'ascension capillaire ainsi obtenus avec ceux que fournissent les mêmes solutions de bleu de méthylène en l'absence de colloïde. En présence de gomme arabique et d'amidon l'adsorption est régie par la formule de Freundlich. Les courbes représentant $\log \left(\frac{h}{H}\right)^n$ en fonction de $\log c$ fournissent pour l'exposant p de la formule de Freundlich les valeurs suivantes :

<i>Gomme</i>		<i>Amidon</i>	
<i>s</i>		<i>s</i>	
g. p. l.	<i>p</i>	g. p. l.	<i>p</i>
0	0,11	0	0,11
2,5	0,44	5	0,11
5,0	0,51	10	0,12
19,4	0,61	20	0,13

La présence de ces deux colloïdes entraîne une augmentation de l'exposant p de la formule de Freundlich, c'est-à-dire une diminution de l'adsorption du bleu de méthylène par le papier beaucoup plus importante en présence de gomme qu'en présence d'amidon.

Au contraire, en présence de gélatine et de caséine, l'adsorption du bleu de méthylène obéit à la formule de Langmuir ; nous n'avons pu mettre en jeu que de faibles concentrations en bleu de méthylène et en colloïde par suite de la floculation du mélange qu'on observe sous de plus fortes concentrations.

Les points représentant $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ en fonction de c permettent de calculer le coefficient k mesurant l'affinité de l'adsorbant pour le corps adsorbé.

Gélatine		Caséine	
^s g. p. l.	k	^s g. p. l.	k
0,5	3,9	1	7
1,25	3,8	2,5	8
2,00	3,9	5	12,5

Le coefficient k sensiblement constant pour les mélanges renfermant de la gélatine augmente pour les mélanges contenant de la caséine ce qui prouve que la caséine favorise l'adsorption du bleu de méthylène par le papier. Remarquons du reste que le phénomène d'adsorption est beaucoup mieux caractérisé en présence de la caséine que de la gélatine.

6° Afin d'obtenir quelques éclaircissements sur le mécanisme de l'action des colloïdes hydrophiles sur l'ascension du bleu de méthylène à travers le papier à filtrer, nous avons exécuté quelques expériences relatives à l'action produite sur l'ascension du bleu de méthylène par divers colloïdes suspensoïdes tels que la gomme gutte, le sulfate d'arsenic et sur l'ascension des mélanges de solutions colloïdales suspensoïdes comme celles de sulfure d'arsenic et d'hydrate ferrique. Pour des mélanges contenant une concentration constante en bleu de méthylène (0 g. 5 par litre) et une concentration variable en gomme gutte ou en $S^3 As^2$, on constate comme pour la gélatine que le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ diminue à mesure que croît la concentration en gomme gutte ou en $S^3 As^2$. Cependant les phénomènes sont ici compliqués comme dans le cas de la gélatine et de la caséine par l'existence d'une zone de floculation dans les mélanges : gomme gutte, bleu de méthylène : $S^3 As^2$ bleu de méthylène et $S^3 As^2$ hydrate ferrique dont les granules sont de signes électriques contraires. Alors que dans les mélanges bleu de méthylène gomme arabique et bleu de méthylène amidon, chaque constituant paraissait s'adsorber chacun pour son compte, le colloïde hydrophile entraînant une diminution de l'adsorption

du bleu de méthylène d'autant plus forte qu'il avait plus d'affinité pour le papier, dans le cas des mélanges capables de flocculer l'interprétation des résultats est toute différente. Pour des rapports de concentration tels que cette flocculation ne se produise pas, la fixation des deux types de colloïdes se traduit par une diminution de la charge électrique moyenne des deux colloïdes en sorte que le colloïde électrisé positivement se fixe moins fortement en présence de colloïde négatif alors que la fixation du colloïde négatif est accrue par la présence du colloïde positif.

7° Le bleu d'amidon étant obtenu en mélangeant une solution d'amidon soluble et une solution aqueuse d'iode en présence de IK, nous avons étudié par la méthode d'ascension capillaire l'influence qu'exerce sur la formation de ce complexe une variation de la concentration de l'amidon, de l'iode et de l'iodure de potassium.

Pour une même concentration en I et en IK, le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ croît avec la teneur en amidon; à égalité de concentration en amidon et en IK, le quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ augmente avec la teneur en

iode. Cet accroissement du quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ qui se produit dans l'un ou l'autre de ces cas peut s'interpréter par l'accroissement de la concentration en iodure d'amidon, complexe d'adsorption entre l'amidon et l'iode dont la concentration augmente soit lorsqu'on fait croître la concentration de l'amidon pour une concentration invariable d'iode, soit lorsqu'on fait croître la concentration d'iode pour une concentration invariable en amidon. Un accroissement de la concentration en IK pour une concentration déterminée en iode et en amidon entraîne une diminution de $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, c'est-à-dire une augmentation de l'adsorption de l'iodure d'amidon. Si l'on songe qu'en présence de IK les molécules d'iode donnent la réaction réversible



un accroissement de la concentration en IK entraîne un accroissement de la concentration en I^3K et une diminution de la concentration en iode libre, c'est-à-dire une diminution de la concentration en iodure d'amidon, ce qui peut déterminer une diminution du

quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$. Ayant préparé un sol d'iodure d'amidon, nous l'avons dilué de manière à obtenir des sols de concentrations décroissantes en iodure d'amidon. Le rapport $\left(\frac{h}{H}\right)_0$ augmente avec la teneur en iodure d'amidon. A un sol A_0 d'iodure d'amidon, nous avons ajouté des quantités croissantes d'alcool, la présence d'alcool entraîne une diminution du quotient $\left(\frac{h}{H}\right)_0$, c'est-à-dire un accroissement de l'affinité de l'iodure d'amidon pour la cellulose.

VU :
Le Doyen,
G. SIMON.

Le Rapporteur,
A. BOUTARIC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Dijon, le 16 avril 1944

Le Recteur de l'Académie,
E. FERRERE.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Le Cracking des Pétroles

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I. — <i>Ascension des solutions de gélatine</i>	13
Loi de variation de la hauteur d'ascension en fonction du temps pour une solution déterminée de gélatine. Influence de la viscosité sur le phénomène. Influence du coefficient pH . Influence de la concentration en soude et en acide chlorhydrique.	
CHAPITRE II. — <i>Ascension des suspensions de bentonite</i>	22
Loi de variation de la hauteur d'ascension en fonction du temps pour une suspension déterminée de bentonite. Influence du coefficient pH . Influence de la concentration en soude ou acide chlorhydrique.	
CHAPITRE III. — <i>Ascension des solutions de gomme arabique</i>	27
Loi de variation de la hauteur d'ascension en fonction du temps par une solution déterminée de gomme arabique. Influence du coefficient pH . Influence de la concentration en soude ou en acide chlorhydrique.	
CHAPITRE IV. — <i>Sur le mécanisme de l'ascension des colloïdes hydrophiles à travers les corps poreux</i>	32
Rappel de la théorie. Vérifications expérimentales. Résultats des mesures effectuées sur les solutions de gélatine isoélectrique et de gomme arabique.	

CHAPITRE V. — <i>Influence de l'addition d'alcool sur l'ascension des solutions de gomme et de gélatine</i>	50
CHAPITRE VI. — <i>Ascension des matières colorantes en présence de colloïdes hydrophiles</i>	56
Considérations théoriques. Action de la gomme arabique sur l'adsorption du bleu de méthylène par le papier à filtrer. Action de gélatine sur l'ascension du bleu de méthylène dans le papier à filtrer. Action de la caséine sur l'adsorption du bleu de méthylène dans le papier à filtrer. Action de l'amidon sur l'adsorption du bleu de méthylène dans le papier à filtrer.	
CHAPITRE VII. — <i>Ascension des mélanges de solutions colloïdales</i>	72
1° Gomme gutte et bleu de méthylène.	
2° Sulfure d'arsenic et bleu de méthylène.	
3° Sulfure d'arsenic et hydrate ferrique.	
4° Conclusions.	
CHAPITRE VIII. — <i>Ascension des solutions de bleu d'amidon</i> ..	80
Influence de la concentration de l'amidon. Influence de la concentration de l'iode. Influence de la concentration en iodure de potassium. Ascension d'un sol d'iodure d'amidon sous diverses concentrations. Influence de l'alcool sur la fixation de l'iodure d'amidon.	
CHAPITRE IX. — <i>Résumé. Conclusions</i>	86
